

Optische Bestimmung der Konzentration der Chlorisotope im HCl-Gas

von

Günther Großmann

aus

Liegnitz/Schlesien



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554222_0052

Optische Bestimmung der Konzentration der Chlorisotope im HCl-Gas

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades



vorgelegt

von

Günther Großmann

aus

Liegnitz/Schlesien

Als Dissertation genehmigt von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Universität Erlangen - Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 23. Juli 1969

Dekan: Univ.-Prof. Dr. H. Wegener

Erstberichterstatter: Univ.-Prof. Dr. R. Fleischmann

Zweitberichterstatter: Univ.-Prof. Dr. H. Wegener

Zusammenfassung

Das Mischungsverhältnis der Chlorisotope im Chlorwasserstoffgas wurde auf optischem Wege unter Ausnutzung der den Molekülen HCl^{35} und HCl^{37} entsprechenden Bandenspektren bestimmt. Die verschiedene Absorption der den beiden isotopen Molekülen entsprechenden Linien gestattet die Messung von Isotopenkonzentrationen zwischen 0 und 100 %. Die Empfindlichkeit ist konzentrationsabhängig. Im günstigsten Fall kann die Isotopenzusammensetzung mit einem Fehler in der Konzentration von $\pm 0,02$ % und im ungünstigsten Fall mit einem Fehler von $\pm 0,6$ % bestimmt werden.

Das verwendete Verfahren ist auf andere isotope Gasgemische übertragbar, sofern in deren Bandenspektren die den isotopen Molekülen entsprechenden Linien hinreichend gut getrennt sind.

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	
2.1 Der Ultrarotabsorptionsschreiber	2
2.2 Die Grundbande des Rotations- schwingungsspektrums von HCl	3
3. Prinzip des verwendeten Verfahrens	4
3.1 Verfahren zur Bestimmung der Konzentration der Chlorisotope im reinen Chlorwasserstoffgas	5
4. Berechnungen über die günstigste Dimensionierung der verschiedenen Küvetten	8
4.1 Linienform	8
4.2 Der Detektor	11
4.3 Die zur Berechnung verwendete Formel	13
4.4 Durchführung der Berechnung	17
5. Aufbau der Apparatur	20
5.1 Der Detektor	20
5.2 Filter- und Analysenzellen	22
5.3 Abfüllapparatur	22
5.4 Strahlungsquellen, Abgleich, Unterbrecherscheibe	22
5.5 Verstärker	23
6. Messungen	
6.1 Meßvorgang	25
6.2 Experimentelles Aufsuchen des optimalen Druckes in Filter- und Analysenzelle	26
6.2.1 Experimentelle Festlegung des optimalen Druckes p_A in der Analysenzelle	26

6.2.2 Experimentelle Festlegung des optimalen Druckes p_F in den Filterzellen	27
6.3 Eichkurve	28
6.4 Vergleich zwischen experimentellen und rechnerischen Ergebnissen	28

1. Einleitung

Nach einem Vorschlag von R. Fleischmann ¹⁾ kann zur Isotopenanalyse gewisser Verbindungen ein optisches Verfahren herangezogen werden. Dieses Verfahren ist insbesondere zur Bestimmung der Konzentration der beiden Chlorisotope im Chlorwasserstoffgas geeignet. HCl besitzt zwischen 3,3 und 3,8 μm eine intensive Absorptionsbande, die einen ausgeprägten Schwingungsisotopieeffekt aufweist und daher aus Paaren von Linien besteht. Das Intensitätsverhältnis der beiden Linien eines Paares entspricht dem Häufigkeitsverhältnis der Chlorisotope. Dieser Schwingungsisotopieeffekt sollte unter Verwendung des Prinzips des von Lehner, Luft und Siebert ^{2, 3, 4)} entwickelten "Ultrarotabsorptionsschreibers" zur Isotopenanalyse verwendet werden können.

Von Kluyver et al ^{5, 6)} wurde auf ähnliche Weise $^{13}\text{CO}_2$ analysiert. Da er keine Filterzellen verwendet, lassen sich nur niedrige Konzentrationen bestimmen (vgl. dazu Abb. 11).

In der folgenden Arbeit wird untersucht, wie die Konzentration der Chlorisotope im HCl - Gas zwischen 0 und 100 % mit guter Genauigkeit bestimmt werden kann.

2. Grundlagen

2.1 Der Ultrarotabsorptionsschreiber (URAS)

Zur chemischen Gasanalyse wird häufig der sog. Ultrarotabsorptionsschreiber ^{2, 3, 4)} benutzt. Dieser ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. Die beiden Ultrarotstrahler S_1 und S_2 strahlen ein Kontinuum aus. Strahler S_1 schickt die Wärmestrahlung durch die mit dem zu untersuchenden Gasgemisch gefüllte Analysenkammer A in die Detektorkammer D_1 , Strahler S_2 durch die leere Vergleichskammer V in die Detektorkammer D_2 . Die Detektorkammern D_1 und D_2 sind mit dem im Gemisch nachzuweisenden Gas gefüllt und sind daher nur für solche Wellenlängen empfindlich, die zu den Absorptionsbanden dieses Gases gehören (selektiver Empfänger). Die Detektorkammern sind durch einen Membrankondensator M getrennt. Die von S_1 ausgehende Strahlung wird in der Analysenkammer gemäß der Konzentration der zu bestimmenden Komponente geschwächt, während die von S_2 ausgehende Intensität durch die Vergleichskammer ungeschwächt hindurch geht. Wegen der geringen Erwärmung herrscht in D_1 ein niedrigerer Druck als in D_2 , d. h. die Membran biegt sich durch und erzeugt im Membrankondensator eine Kapazitätsänderung. Diese Kapazitätsänderung ist der Intensitätsdifferenz zwischen den beiden Strahlengängen proportional und damit ein Maß für die Konzentration der zu bestimmenden Komponente. Beide Strahlengänge werden durch eine Unterbrecherscheibe C mit gleicher Phase periodisch unterbrochen. Dadurch entstehen periodische Kapazitätsschwankungen, die in Spannungsschwankungen umgesetzt und dann verstärkt werden können. Ferner hat die periodische Unterbrechung den Vorteil, daß eine Erwärmung der Kammerwände reduziert wird. Das verstärkte Signal wird gleichgerichtet und einem Meßinstrument zugeführt. Nach vorangegangener Eichung kann dann an dem Meßinstrument direkt die Konzentration der zu bestimmenden Komponente abgelesen werden.

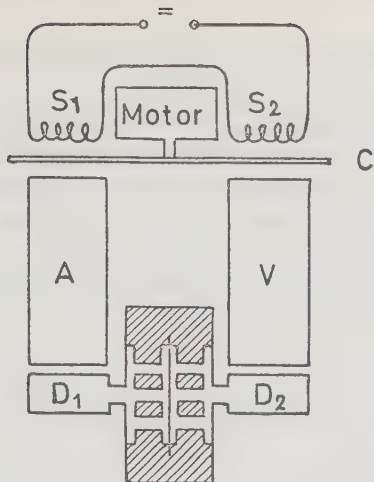


Abbildung 1 M

Ultrarotabsorptionsschreiber (URAS)

S_i = Strahlungsquellen, C = Unterbrecherscheibe

A = Analysenzelle, V = Vergleichszelle

D_i = Detektorkammern, M = Membrankondensator

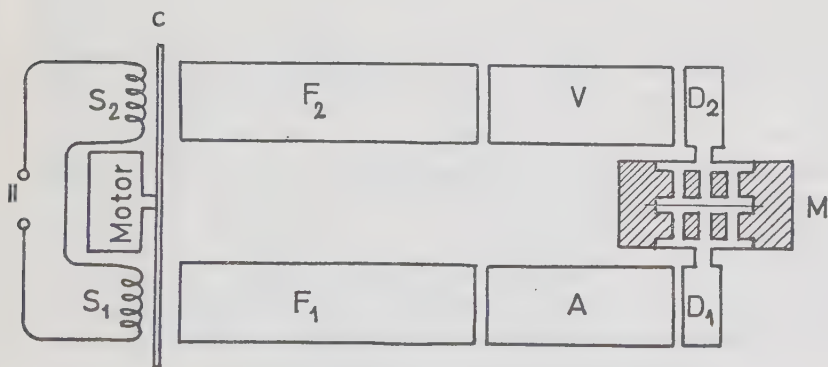


Abbildung 4

Ultrarotanalysator mit Filterküvetten

S_i = Strahlungsquellen, C = Unterbrecherscheibe

F_i = Filterzellen, A = Analysenzelle

V = Vergleichszelle, D_i = Detektorkammern

M = Membrankondensator

2.2 Die Grundbande des Rotationsschwingungsspektrums von HCl

Wie man Lehrbüchern über Molekülspektren, z. B. dem von Herzberg ⁷⁾ entnehmen kann, gehört die Absorptionsbande von Chlorwasserstoffgas zwischen 3,3 und 3,8 μm zu den Rotationsschwingungsspektren. Diese werden durch Übergänge zwischen den gleichen Schwingungszuständen aber verschiedenen Rotationszuständen verursacht. Da die Schwingungsfrequenzen isotoper Moleküle verschieden sind, tritt ein Schwingungsisotopieeffekt ein. Für HCl mit den Chlorisotopen Cl^{35} und Cl^{37} beobachtet man zwei sich überlagernde Banden, entsprechend den Molekülen HCl^{35} und HCl^{37} . Dieser Schwingungsisotopieeffekt wurde experimentell erstmals von C. F. Meyer und A. A. Levin ⁸⁾ gefunden. Abb. 2 zeigt die Grundbande nach C. F. Meyer und A. A. Levin. Man sieht, daß die Bande aus Paaren von Linien besteht. Dabei entspricht die kurzwelligere Linie eines Paares den Molekülen mit dem Chlorisotop 35 und die langwelligere den Molekülen mit dem Chlorisotop 37. Während nach diesen Untersuchungen sich die den beiden isotopen Molekülen zukommenden Linien noch teilweise zu überdecken schienen, wurde später von I. M. Mills et al ⁹⁾ und von E. K. Plyler et al ¹⁰⁾ (siehe Abb. 3) gezeigt, daß die "isotopen Linien" auch in den stärksten Paaren bei niedrigen Drucken völlig getrennt sind. Mills et al haben die verschiedenen Paare bei Drucken zwischen 40 und 760 Torr und einer Küvettenlänge von 10 cm untersucht und dabei eine völlige Trennung der isotopen Linien festgestellt. Aus Messungen von Benedict et al ¹²⁾ ergibt sich, daß im natürlichen HCl bei dem stärksten Paar der Absorptionskoeffizient in der Mitte zwischen den beiden Linien bei 0,1 atm 0,06 %, bei 0,5 atm 1,6 % und bei 1 atm 6,5 % vom Absorptionskoeffizienten im Zentrum der HCl^{35} -Linie beträgt.

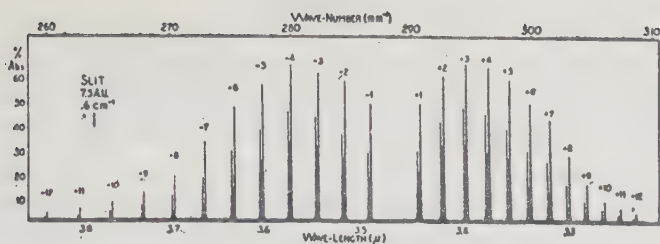


Abbildung 2 (nach C. F. Meyer und A. A. Levin ⁸⁾)

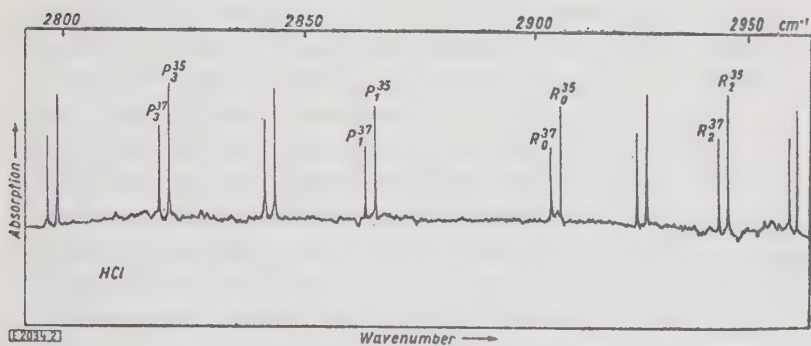


Abbildung 3 (nach E. K. Plyler und E. D. Tidwell ¹⁰⁾)

Das Zentrum der Grundbande von HCl

3. Prinzip des verwendeten Verfahrens

Der in Abschnitt 2.2 beschriebene Isotopieeffekt in der Grundbande von HCl kann unter Verwendung des Prinzips des URAS (siehe Abschnitt 2.1) zur optischen Isotopenanalyse herangezogen werden. Um sowohl den HCl^{35} - als auch den HCl^{37} -Gehalt in einem beliebigen Gasgemisch zu bestimmen, könnte man in die eine Detektorkammer reines HCl^{35} und in die andere Detektorkammer reines HCl^{37} füllen. Damit wäre es möglich, in dem einen Strahlengang den HCl^{35} -Gehalt und in dem anderen den HCl^{37} -Gehalt zu bestimmen. Dieses Verfahren ist aber praktisch kaum zu verwirklichen, da eine Diffusion durch die sich zwischen den beiden Detektorkammern befindliche Membran und damit eine Vermischung der beiden isotopen Moleküle im Detektor kaum zu vermeiden ist. Daher geht man optimal folgendermaßen (vgl. Abb. 4) vor: Der Detektor wird mit HCl gefüllt, dessen Chlorisotope das Mischungsverhältnis 1 : 1 besitzen. Ferner befindet sich in jedem der beiden Strahlengänge eine Filterzelle und zwar wird die Filterzelle in dem einen Strahlengang mit hochangereichertem HCl^{37} und die Filterküvette in dem anderen Strahlengang mit hochangereichertem HCl^{35} gefüllt. Die Filterzellen sollen so dimensioniert sein, daß sie den in dem einen isotopen Molekül absorbierbaren Anteil völlig absorbieren. Die Vergleichszelle ist leer. Befindet sich die mit der zu bestimmenden Probe gefüllte Analysenzelle hinter der mit HCl^{35} gefüllten Filterzelle, so tritt eine Absorption auf, die nur durch den HCl^{37} -Gehalt der Probe verursacht wird. Vertauscht man Analysen- und Vergleichszelle, bringt also die Analysenzelle hinter die mit HCl^{37} gefüllte Filterzelle, so ist nur der HCl^{35} -Gehalt in der Analysenzelle wirksam. Es ist also möglich, je nachdem hinter welcher Filterküvette sich die Analysenzelle befindet, den HCl^{35} - und den HCl^{37} -Gehalt in einem beliebigen Gasgemisch zu bestimmen.

Für das geschilderte Verfahren ist es nicht unbedingt erforderlich, daß sich im Detektor HCl befindet, dessen Chlorisotope das Mischungsverhältnis 1 : 1 besitzen. Auch wenn sich im Detektor z. B. natürliches HCl befindet - die Häufigkeit der Moleküle HCl^{35} und HCl^{37} im natürlichen HCl verhält

sich wie $\approx 3 : 1$ -, kann sowohl der HCl^{35} - als auch der HCl^{37} -Gehalt in einem Gasgemisch bestimmt werden. Das Abweichen vom Mischungsverhältnis $1 : 1$ im Detektorgas bringt lediglich mit sich, daß die Nachweiswahrscheinlichkeit für den HCl^{37} - und den HCl^{35} - Nachweis verschieden ist.

3.1 Verfahren zur Bestimmung der Konzentration der Chlorisotope im reinen Chlorwasserstoffgas

In der vorliegenden Arbeit wird das in Abschnitt 3 beschriebene Verfahren zur Bestimmung der Häufigkeit der Chlorisotope im reinen HCl - Gas verwendet. Reines Chlorwasserstoffgas ist ein zweikomponentiges Gemisch, das nur aus den Molekülen HCl^{35} und HCl^{37} besteht. Daher folgt in diesem Fall aus der Kenntnis der HCl^{35} -Konzentration sofort die HCl^{37} -Konzentration. Diese Einschränkung wird im folgenden vorausgesetzt und die Möglichkeit des HCl^{35} - und HCl^{37} - Nachweises dazu benutzt, um HCl^{37} -Konzentrationen zwischen 0 und 100 % mit guter Genauigkeit zu bestimmen.

Die Empfindlichkeit des Isotopenanalysators, d. i. die Änderung des Ausschlages mit der Konzentration, wird stark beeinflusst von dem Gesamtdruck, der in der Analysenzelle herrscht. Dies soll hier zunächst unter folgenden vereinfachenden Annahmen gezeigt werden (genauere Rechnungen siehe Abschnitt 4.4):

- a) Die Durchbiegung der Membran und damit der Ausschlag A eines angeschlossenen Meßinstrumentes ist proportional zu der Intensitätsdifferenz, die zwischen rechten und linken Strahlengang herrscht:

$$A \sim I_{\text{rechts}} - I_{\text{links}}$$

- b) Das absorbierende Gas besitzt nur einen Absorptionskoeffizienten B ,
- c) die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten vom Gesamtdruck p_{ges} und der Isotopenkonzentration c ist gegeben durch

$$B = \alpha_0 \cdot c \cdot p_{\text{ges}} \quad (\text{Beersches Gesetz})$$

Damit ergibt sich für die Intensität, die nach der Analysenzelle herrscht:

$$I = I_0 e^{-\alpha_0 \cdot c \cdot p_{\text{ges}} \cdot d} \quad (d = \text{Schichtdicke des absorbierenden Gases})$$

Hiermit läßt sich die Abhängigkeit des Ausschlages A von der Isotopenkonzentration in der Analysenzelle berechnen. Nach den späteren genaueren Berechnungen (Abschnitt 4.4) sollte α_0 im Mittel etwa von der Größenordnung $2 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ sein. Dieser Wert für α_0 wurde für die Pauschalrechnung zugrunde gelegt, für d wurden 6 cm (Länge der verwendeten Analysenzelle) angenommen.

Befindet sich die Analysenzelle hinter der mit HCl^{35} gefüllten Filterzelle, so wird der HCl^{37} -Gehalt der Probe bestimmt. In Abb. 5 und 6 ist die mit obiger Näherung berechnete Abhängigkeit des Ausschlages von der HCl^{37} -Konzentration in der Analysenzelle aufgetragen. Für den Gesamtdruck in der Analysenzelle wird in Abb. 5 $p_{\text{ges}} = 0,5 \text{ atm}$, in Abb. 6 dagegen $p_{\text{ges}} = 0,05 \text{ atm}$ angenommen. Es ergibt sich, daß bei einem kleinen Gesamtdruck in der Analysenzelle die Empfindlichkeit im ganzen Bereich näherungsweise konstant ist. Eine wesentlich bessere Empfindlichkeit, allerdings nur bei niedrigen Konzentrationen, wird bei einem hohen Gesamtdruck erreicht.

Vertauscht man Analysen- und Vergleichszelle, so wird der HCl^{35} -Gehalt der Probe bestimmt und die in Abb. 5 und 6 aufgetragenen Abhängigkeiten gelten dann analog für den HCl^{35} -Nachweis. Jetzt werden bei einem hohen Gesamtdruck niedrige HCl^{35} -Konzentrationen, d. h. hohe HCl^{37} -Konzentrationen mit guter Empfindlichkeit nachgewiesen.

Um also HCl^{37} -Konzentrationen in der Analysenzelle zwischen 0 und 100 % mit möglichst guter Empfindlichkeit messen zu können, wird man folgendermaßen vorgehen: Der Gesamtdruck in der Analysenzelle wird so eingestellt, daß für Konzentrationen zwischen 0 und 50 % die bestmögliche Empfindlichkeit erreicht wird (vgl. Abschnitt 4.4, Abb. 9). Bei diesem Ge-

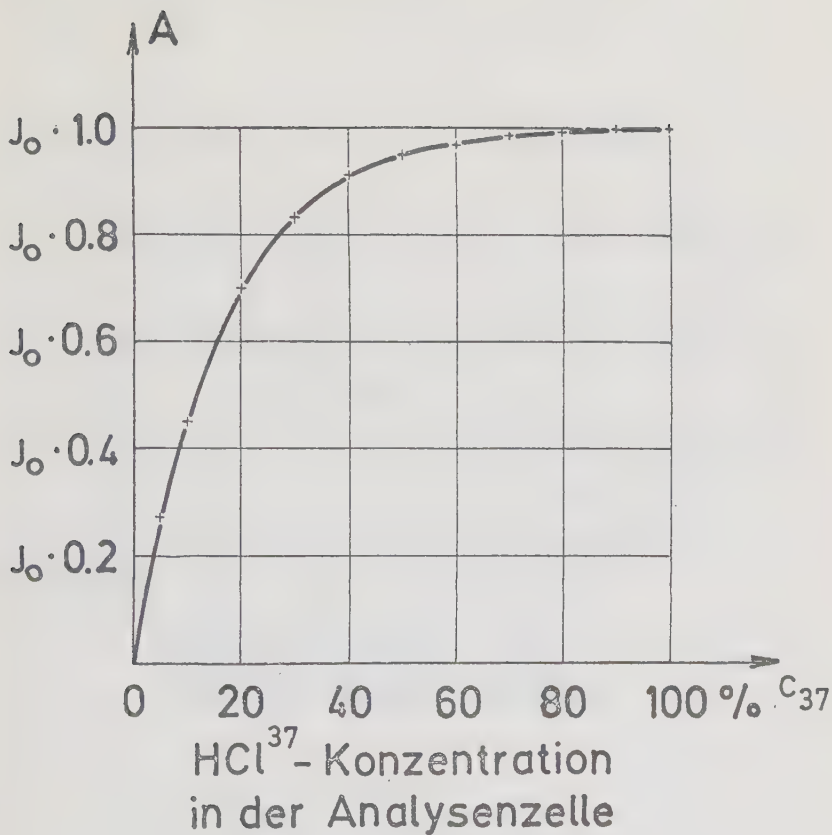


Abbildung 5

Berechnete Abhängigkeit des Ausschlages A von der HCl³⁷-Konzentration in der Analysenzelle. Für den Gesamtdruck in der Analysenzelle werden 0,5 atm angenommen. Die Analysenzelle befindet sich hinter der mit HCl³⁵ gefüllten Filterzelle (HCl³⁷-Nachweis).

$$\alpha_0 = 2 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}, \text{ Analysenzellenlänge } d_A = 6 \text{ cm}$$

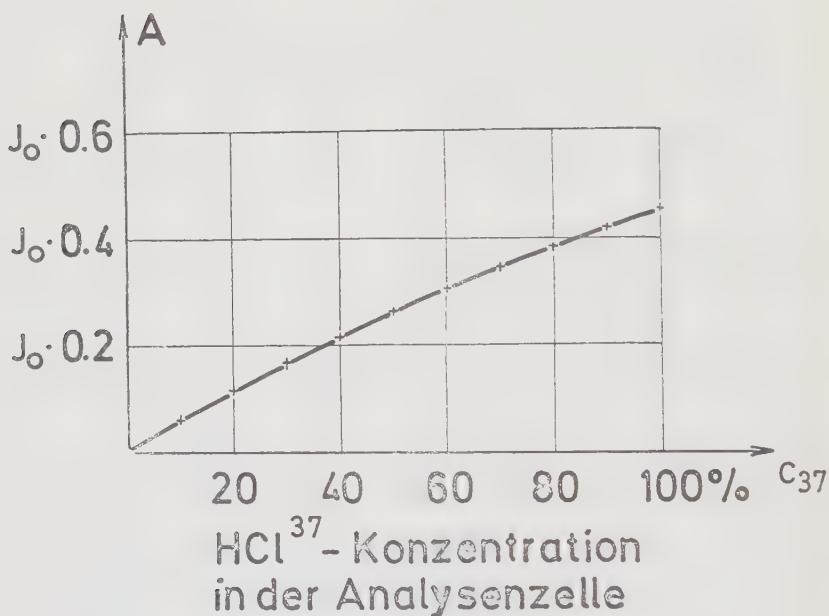


Abbildung 6

Berechnete Abhängigkeit des Ausschlages A von der HCl^{37} -Konzentration in der Analysenzelle. Für den Gesamtdruck in der Analysenzelle werden 0,05 atm angenommen. Die Analysenzelle befindet sich hinter der mit HCl^{35} gefüllten Filterzelle (HCl^{37} -Nachweis).

$$\alpha_0 = 2 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}, \text{ Analysenzellenlänge } d_A = 6 \text{ cm}$$

samtdruck in der Analysenzelle werden dann HCl^{37} -Konzentrationen zwischen 0 und 50 % hinter der mit HCl^{35} gefüllten Filterzelle und HCl^{37} -Konzentrationen zwischen 50 und 100 % hinter der mit HCl^{37} gefüllten Filterzelle nachgewiesen.

In der vorliegenden Arbeit soll gezeigt werden, daß das geschilderte Verfahren experimentell verwirklicht ist. Da hier die genaue Frequenzabhängigkeit in den Bandenlinien (Linienbreite, teilweise Überlagerung der zu zwei Isotopen gehörigen Linien) eingeht und die Linienform im Ultraroten experimentell schwer zu bestimmen ist, lassen sich die im folgenden gemessenen experimentellen Abhängigkeiten nicht zuverlässig vorausberechnen. Es genügt, wenn nur der HCl^{37} -Nachweis durchgeführt wird. Daher wird unter alleiniger Verwendung von mit HCl^{35} gefüllten Filterzellen der Druck in der Analysenzelle so eingestellt, daß für HCl^{37} -Konzentrationen in der Analysenzelle zwischen 0 und 50 % die bestmögliche Empfindlichkeit erreicht wird. Damit ist dann die Brauchbarkeit des Verfahrens für Messungen zwischen 0 und 100 % gezeigt.

7. Berechnungen über die günstigste Dimensionierung der verschiedenen Küvetten

Das Lambertsche Gesetz

$$I(\tilde{\nu}) = I_0(\tilde{\nu}) e^{-\beta(\tilde{\nu}) d} \quad (4.1)$$

$I_0(\tilde{\nu})$ = Intensität der ankommenden Strahlung bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}$

$I(\tilde{\nu})$ = Intensität der durchgelassenen Strahlung bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}$

$\beta(\tilde{\nu})$ = Absorptionskoeffizient des absorbierenden Gases bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}$

d = Schichtdicke des absorbierenden Gases

gibt die bei einer bestimmten Wellenzahl $\tilde{\nu}$ durchgelassene Intensität in Abhängigkeit vom Absorptionskoeffizienten und der Schichtdicke an. Sollen mit Beziehung (4.1) Berechnungen über die in den verschiedenen Küvetten des Isotopenanalysators absorbierte Strahlung angestellt werden, so muß der Absorptionskoeffizient in Abhängigkeit von der Wellenzahl, vom Druck und der Isotopenkonzentration bekannt sein.

4.1 Linienform

W. S. Benedict et al haben in zwei Arbeiten ^{11, 12)} die Grundbande des Rotationsschwingungsspektrums von Chlorwasserstoffgas in seiner natürlichen Zusammensetzung untersucht. Sie haben an natürlichem HCl im Druckbereich zwischen 0 und 1 atm, sowohl für die HCl³⁵- als auch für die HCl³⁷-Bande, die Form und Stärke der ersten 17 Linien untersucht und fanden, daß die Linienform der HCl-Linien hauptsächlich durch Stoßverbreiterung verursacht wird. Dopplerverbreiterung macht sich erst bei Drucken $\lesssim 10$ Torr bemerkbar. Sieht man von der Dopplerverbreiterung ab und vernachlässigt vorerst die beiden stärkeren Paaren bei höheren Drucken (s. Abschnitt 2.2) auftretende gegenseitige Be-

einflussung der beiden isotopen Linien eines Paares, so ist die Form der HCl-Linien nach ¹²⁾ bis zu einem Wellenzahlabstand $\leq 1 \text{ cm}^{-1}$ vom Linienzentrum durch die für Stoßverbreiterung gültige Lorentzform gegeben:

$$\beta(\bar{\nu}) = \frac{S}{\pi} \frac{\gamma_L}{(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)^2 + \gamma_L^2} \quad (4.2)$$

S = Linienstärke = integrale Absorption einer Linie
 $= \int_{-\infty}^{\infty} \beta(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$

γ_L = Lorentzhalbwidthsbreite

$\bar{\nu}_0$ = Wellenzahl im Linienzentrum

Benedict et al haben für die meisten Linien der HCl³⁵- und der HCl³⁷ - Bande die Linienstärke S und die Lorentzhalbwidthsbreite γ_L gemessen und fanden, daß in dem untersuchten Druckbereich gilt:

$$\gamma_L = \gamma_0 \cdot p \quad (4.3)$$

$$S = S_0 \cdot p \quad (4.4)$$

Die Messungen, die mit natürlichem HCl durchgeführt wurden, bestätigen im Rahmen der Meßgenauigkeit, daß sich die Linienstärken S_0^{35} und S_0^{37} eines Linienpaares verhalten wie die Konzentrationen

$$S_0^{35} : S_0^{37} = c_{35} : c_{37}$$

Man kann daher S_0^{35} und S_0^{37} ausdrücken durch

$$\begin{aligned} S_0^{35} &= S_0^{\text{ges}} \cdot c_{35} \\ S_0^{37} &= S_0^{\text{ges}} \cdot c_{37} \end{aligned} \quad (4.5)$$

Betrachtet man ein Gasgemisch, so geht Beziehung (4.3) über in

$$\gamma_L = \sum_i \gamma_0^i \cdot p_i \quad (4.6)$$

γ_0^i = Druckverbreiterungskoeffizient der i-ten Komponente des Gemisches auf die betrachtete Spektrallinie

p_i = Partialdruck der i-ten Komponente des Gemisches.

Im Rahmen der Meßgenauigkeit von Benedict et al ergeben sich für die beiden isotopen Linien eines Paares die gleichen Druckverbreiterungskoeffizienten. Somit läßt sich der Absorptionskoeffizient bei einer bestimmten Wellenzahl $\bar{\nu}$ in einer bestimmten Linie der HCl^{37} - Bande in Abhängigkeit von der HCl^{37} -Konzentration und vom Gesamtdruck p folgendermaßen schreiben:

$$\beta(\bar{\nu}) = \frac{S_0^{35} c_{37} \gamma_0 p^2}{\pi [(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)^2 + (\gamma_0 p)^2]} \quad (4.7)$$

Für eine bestimmte Linie der HCl^{35} -Bande gilt analog

$$\beta(\bar{\nu}) = \frac{S_0^{35} c_{35} \gamma_0 p^2}{\pi [(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)^2 + (\gamma_0 p)^2]} \quad (4.8)$$

oder mit $c_{35} = 1 - c_{37}$

$$\beta(\bar{\nu}) = \frac{S_0^{35} (1 - c_{37}) \gamma_0 p^2}{\pi [(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)^2 + (\gamma_0 p)^2]} \quad (4.9)$$

Mit Hilfe der Beziehungen (4.1), (4.7) und (4.9) können jetzt Aussagen über die in die Detektorküvetten gelangende Strahlung gemacht werden. Für die durchzuführenden Berechnungen muß aber weiter noch bekannt sein, wie stark das Gas in den Detektor-kammern durch die einfallende Strahlung erwärmt wird.

4.2 Der Detektor

J. C. Kluyver ^{5, 13)}, der ein Gerät zur Bestimmung kleiner C^{13} -Konzentrationen im CO_2 entwickelt hat, hat Berechnungen über die Temperaturerhöhung in den Detektorküvetten infolge der Einstrahlung unter Berücksichtigung der Wärmeleitung zu den Wänden angestellt. Während in Wirklichkeit eine zylindrische mit Gas gefüllte Küvette abwechselnd einer Strahlung mit der Intensität I_0 ausgesetzt und wieder von ihr getrennt wird, behandelt Kluyver das Problem lediglich ein-dimensional, d. h. er berücksichtigt nur den Einfluß der Vorder- und Rückseite und vernachlässigt den Einfluß der Seitenwände, die sich ebenfalls auf Zimmertemperatur befinden. Er nimmt ferner an, daß das Gas nur einen Absorptionskoeffizienten β besitzt und daß die nicht absorbierte Strahlung die Zelle durch die Rückseite verläßt. Kluyver erhält für die über die Küvettenlänge gemittelte Temperaturerhöhung ΔT vom Beginn der Belichtung bis zum Ende der Belichtung

$$\Delta T = \frac{4 I_0 \beta d_D (1 + e^{-\beta d_D})}{\pi^2 \lambda} \sum_{n=1,3,5,\dots}^{\infty} \frac{1}{n^2 (n^2 \pi^2 + \beta^2 d_D^2)} \frac{e^{\frac{n^2 \pi^2 d_D^2}{d_D^2} t_0} - 1}{e^{\frac{n^2 \pi^2 d_D^2}{d_D^2} t_0} + 1} \quad (4.10)$$

I_0 = Intensität der eingestrahlten Strahlung

β = Absorptionskoeffizient

d_D = Detektorküvettenlänge

λ = Wärmeleitfähigkeit des Gases in der Detektorküvette

a^2 = Temperaturleitfähigkeit des Gases in der Detektorküvette

t_0 = Belichtungszeit = Zeit der Pause

Beziehung (4.10) hat Kluyver abgeleitet, um damit die optimale Detektorküvettenlänge d_D zu bestimmen. Er berechnet dazu ΔT in Abhängigkeit von d_D für einen bestimmten, ziem-

lich willkürlich festgelegten, Absorptionskoeffizienten. In einer Absorptionslinie treten aber nicht nur ein bestimmter Absorptionskoeffizient, sondern sämtliche Absorptionskoeffizienten von 0 bis zu einem Maximalwert auf, die alle zur Erwärmung beitragen. Daher erscheint es sinnvoller, nicht wie Kluyver ΔT als Funktion von d_D für ein bestimmtes β aufzutragen, sondern ΔT als Funktion des Absorptionskoeffizienten β für verschiedene d_D als Parameter zu berechnen, wobei $0 < \beta < \beta_{\max}$.

Das Ergebnis dieser Rechnung zeigt Abb. 7. Die zur Rechnung verwendeten Stoffkonstanten sind:

$$\lambda = 3,7 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cal}}{\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{grad}} ; a^2 = 0,1175 \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} ;$$

$$\text{Belichtungszeit } t_0 = 0,04 \text{ sec}$$

Die Kurven für die verschiedenen Detektorküvettenlängen d_D zeigen alle ungefähr den gleichen Verlauf. ΔT steigt zunächst mit wachsendem Absorptionskoeffizienten β an und fällt nach Durchlaufen eines Maximums wieder langsam ab. Diesen Verlauf kann man anschaulich folgendermaßen erklären: Mit steigendem Absorptionskoeffizienten wird die Strahlung näher am Eintrittsfenster absorbiert und geht weitgehend durch Wärmeableitung durch das Eintrittsfenster verloren.

Wie man aus Abb. 7 entnimmt, ist für alle Absorptionskoeffizienten die beste Wärmeumsetzung im Detektor bei einer Detektorküvettenlänge d_D von 5 mm gegeben. Eine kleinere Detektorküvettenlänge, die nach Abb. 7 vielleicht eine noch bessere Wärmeumsetzung gewährleisten würde, ist experimentell nur schwer zu verwirklichen (an die Detektorküvetten müssen noch Zuleitungsrohre angeschmolzen werden). Außerdem berücksichtigt die der Abbildung zugrunde liegende Rechnung nicht das bei der Konstruktion des Detektors unvermeidbare Totvolumen. Das Totvolumen wird nicht durch Einstrahlung, sondern durch Wärmeleitung erwärmt und begünstigt daher eine Vergrößerung der Detektorküvettenlänge. Daher wurde für die experimentelle Durchführung $d_D = 5 \text{ mm}$ gewählt.

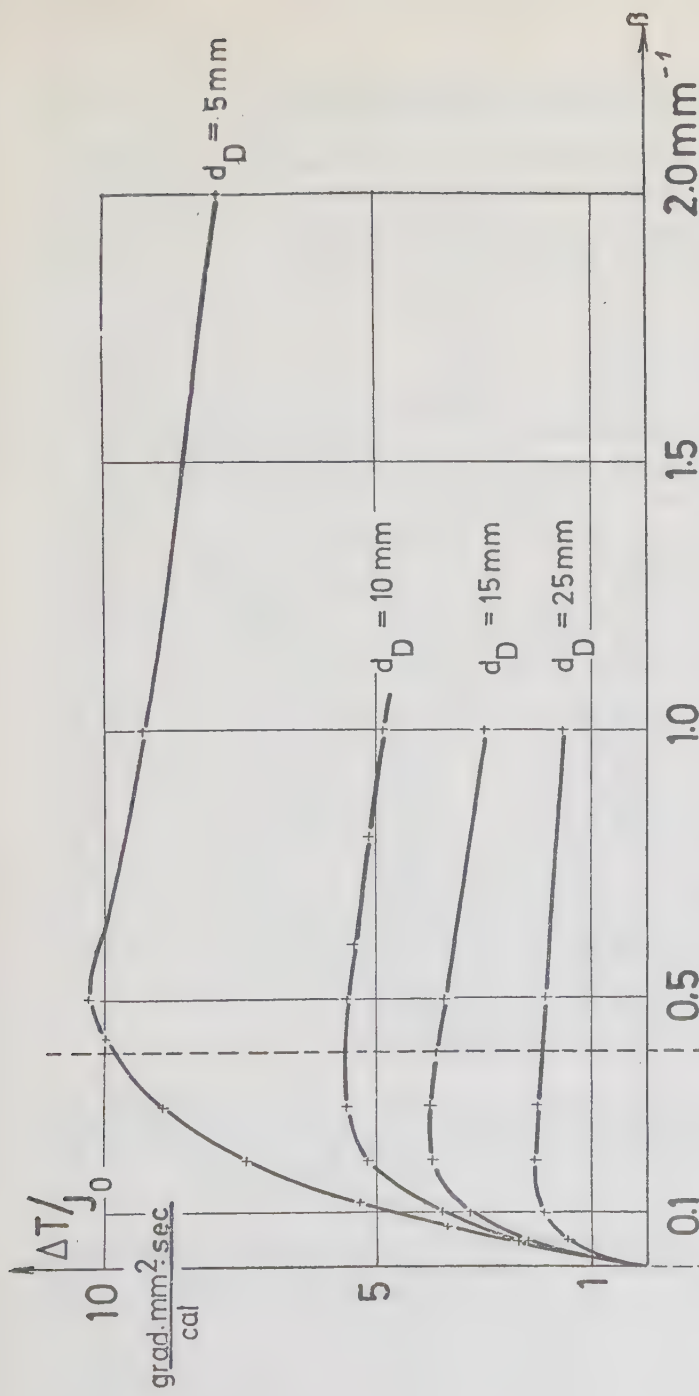


Abbildung 7

Temperaturerhöhung ΔT pro eingestrahlte Intensität I_0 in der Detektorküvette als Funktion des Absorptionskoeffizienten β bei verschiedenen Detektorküvettenlängen d_D als Parameter

^{37}HCl -Absorptionskoeffizienten im nat. HCl

4.3 Die zur Berechnung verwendete Formel

Die Durchbiegung der Membran ist über den Wärmeumsatz im Detektor proportional zu der Intensitätsdifferenz, die nach der Vergleichszelle (rechter Strahlengang) und nach der Analysenzelle (linker Strahlengang) herrscht

$$A \sim I_{\text{rechts}} - I_{\text{links}} \quad (4.11)$$

Zur Berechnung geht man folgendermaßen vor: Man berechnet mit Hilfe von Beziehung (4.7) bzw. (4.9) für jede Wellenzahl $\tilde{\nu}$ den Absorptionskoeffizienten in der Filterzelle, in der Analysen- und Vergleichszelle und in den Detektorzellen bei dem jeweils herrschenden Druck und der jeweiligen Isotopenzusammensetzung. Aus den berechneten Absorptionskoeffizienten in Filter-, Analysen- und Vergleichszelle ergibt sich dann die Intensität, die bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ in die linke und in die rechte Detektorkammer gelangt. Aus der Kenntnis der Absorptionskoeffizienten in den Detektorküvetten bei der betrachteten Wellenzahl $\tilde{\nu}$ kann mittels der Beziehung (4.10) die Erwärmung ΔT im Detektor bei dieser Wellenzahl berechnet werden. Durch Integration über die Beiträge aller vorhandenen Wellenzahlen erhält man dann - immer unter der Voraussetzung, daß zu den Seitenwänden der Detektorküvette keine Wärmeableitung erfolgt - die gesamte Temperaturerhöhung in der linken und der rechten Detektorkammer und somit auch die Erwärmungsdifferenz zwischen rechter und linker Detektorküvette. Somit ergibt sich für den Ausschlag A:

$$A = \int_{\tilde{\nu}=0}^{\infty} \left\{ \Delta T_{35}(\tilde{\nu}) \left[e^{-\beta_1(\tilde{\nu})d_F} \cdot e^{-\beta_2(\tilde{\nu})d_A} - e^{-\beta_3(\tilde{\nu})d_F} \cdot e^{-\beta_4(\tilde{\nu})d_A} \right] + \right. \\ \left. + \Delta T_{37}(\tilde{\nu}) \left[e^{-\beta_5(\tilde{\nu})d_F} \cdot e^{-\beta_6(\tilde{\nu})d_A} - e^{-\beta_7(\tilde{\nu})d_F} \cdot e^{-\beta_8(\tilde{\nu})d_A} \right] \right\} d\tilde{\nu} \quad (4.12)$$

$\Delta T_{35}(\tilde{\nu})$ = Temperaturerhöhung in der HCl^{35} -Bande
bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}$

$\Delta T_{37}(\tilde{\nu})$ = Temperaturerhöhung in der HCl^{37} -Bande
bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}$

$\Delta T_{35}(\tilde{\nu})$ und $\Delta T_{37}(\tilde{\nu})$ ergeben sich nach Beziehung (4.10) aus dem bei der betrachteten Wellenzahl im Detektor herrschenden Absorptionskoeffizienten und der für HCl gültigen Wärmeleitfähigkeit $\lambda = 3,7 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cal}}{\text{cm sec grad}}$, Temperaturleitfähigkeit $a^2 = 0,1175 \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$ und der experimentell gewählten Belichtungszeit $t_0 = 0,04 \text{ sec}$.

B_i = Absorptionskoeffizienten bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}$, $1 \leq i \leq 8$

i	Absorptionskoeffizient in der	in
1	HCl^{35} - Bande	rechter Filterzelle
2	HCl^{35} - Bande	Vergleichszelle
3	HCl^{35} - Bande	linker Filterzelle
4	HCl^{35} - Bande	Analysenzelle
5	HCl^{37} - Bande	rechter Filterzelle
6	HCl^{37} - Bande	Vergleichszelle
7	HCl^{37} - Bande	linker Filterzelle
8	HCl^{37} - Bande	Analysenzelle

Die Absorptionskoeffizienten B_1 bis B_8 hängen vom Druck und der Isotopenkonzentration in der jeweiligen Küvette ab. Diese Abhängigkeit ist durch Beziehung (4.7) bzw. (4.9) gegeben.

d_F = Länge der Filterzellen

d_A = Länge der Analysenzelle = Länge der Vergleichszelle

Bei der Berechnung wird nur die Grundbande des Rotations-schwingungsspektrums von HCl berücksichtigt. Die erste Oberbande trägt zum Effekt kaum bei, da sie nur ca. 2 % der Bandenstärke der Grundbande besitzt.

Zur numerischen Berechnung von (4.12) wird zweckmäßigerweise die Integration durch eine Summation ersetzt. Dazu wird der Absorptionskoeffizient in jeder Linie bei Wellenzahlabständen vom Linienzentrum zwischen 0 und $1,1 \text{ cm}^{-1}$ ($1,1 \text{ cm}^{-1}$ beträgt der mittlere halbe Abstand zwischen den Zentren der beiden isotopen Linien eines Paares) mit einer Schrittweite von $0,02 \text{ cm}^{-1}$ in den verschiedenen Küvetten bei dem jeweils herrschenden Druck und der jeweiligen Isotopenzusammensetzung berechnet. Daraus ergibt sich die bei der betrachteten Wellenzahl in die Detektorküvetten gelangende Intensität und die Temperaturerhöhung im Detektorgas. Dieses Verfahren ist für alle vorkommenden HCl³⁵- und HCl³⁷- Linien durchzuführen. Die Beiträge aller Linien sind dann zu addieren. Von den Linienpaaren der Grundbande werden nur die ersten 17 berücksichtigt, da nur für diese experimentelle Angaben vorliegen. Der Beitrag dieser Linien zur Gesamtstärke der Grundbande beträgt aber ca. 95 %.

Damit geht (4.12) über in:

$$A = 2 \sum_{a=1}^{17} \left\{ \sum_{(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}) = 0,00; 0,02; \dots}^{1,1 \text{ cm}^{-1}} \left[\Delta T_{35} (e^{-\beta_1 d_F} \cdot e^{-\beta_2 d_A} - e^{-\beta_3 d_F} \cdot e^{-\beta_4 d_A}) + \Delta T_{37} (e^{-\beta_5 d_F} \cdot e^{-\beta_6 d_A} - e^{-\beta_7 d_F} \cdot e^{-\beta_8 d_A}) \right] - \left[\dots \right] \right\};$$

für
($\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}$) = 0

(4.13)

$\tilde{\nu}_0$ = Wellenzahl im Maximum einer Linie
a = laufende Nummer der Linien

Beziehung (4.13) ist nur näherungsweise gültig, da in ihr folgende Vernachlässigungen enthalten sind:

a) Eine bei höheren Drucken auftretende gegenseitige Beeinflussung der beiden Isotopen Linien (siehe Abschnitt 2.2) wird nicht berücksichtigt. Dieser vernachlässigte Einfluß macht sich erheblich bemerkbar, wenn die Konzentration des einen Isotops sehr niedrig und folglich die Konzentration des anderen sehr hoch ist. Dennoch wurde dieser Einfluß zunächst nicht berücksichtigt, da für Wellenzahlabstände $> 1 \text{ cm}^{-1}$ vom Linienzentrum die genaue Linienform nicht bekannt ist. Eine Berechnung wäre auch dann sehr aufwendig, da der Abstand zwischen den beiden Linien der verschiedenen Paare mit steigender Wellenzahl zunimmt.

b) Den Berechnungen von Kluyver über die Temperaturerhöhung in der Detektorküvette, die hier benutzt wurden, liegt die Annahme zugrunde, daß die in der Detektorküvette nicht absorbierte Strahlung die Küvette durch die Rückseite verläßt. Die verwendeten Detektorküvetten sind jedoch an der Rückseite verspiegelt. Dadurch wird ein etwas größerer Bruchteil der eingestrahelten Leistung absorbiert.

Außerdem bleibt der Einfluß des Totvolumens im Detektor (d. i. das Volumen, das nicht unmittelbar durch Einstrahlung erwärmt wird) in dieser Rechnung unberücksichtigt. In erster Näherung sollte ΔT im Verhältnis der beteiligten Volumina vermindert werden. Da bei den durchgeführten Berechnungen nur $\Delta T / I_0$ eingeht, kann der Einfluß unberücksichtigt bleiben.

4.4 Durchführung der Berechnung

Wie in Abschnitt 3.1 erwähnt, wird hier nur der HCl^{37} -Nachweis durchgeführt. Daher werden beide Filterzellen mit 98,62 %igem HCl^{35} gefüllt. Im Detektor befindet sich natürliches HCl .

Die optische Dichte in der Analysenzelle soll so eingestellt werden, daß für HCl^{37} -Konzentrationen zwischen 0 und 50 % eine möglichst gute Empfindlichkeit erreicht wird. Dazu wird der Bereich zwischen 0 und 50 % in zwei Unterbereiche zerlegt. Die Empfindlichkeit wird bei kleinen HCl^{37} -Konzentrationen, nämlich im Bereich zwischen 0 und 25 % und bei großen Konzentrationen, nämlich im Bereich zwischen 25 und 50 %, in Abhängigkeit des Druckes in den verschiedenen Küvetten berechnet und später (siehe Abschnitt 6.2) auch gemessen. Dazu ist es am einfachsten (dieses Verfahren ist für die späteren Messungen am günstigsten), wenn die Vergleichszelle mit natürlichem HCl gefüllt wird. Die HCl^{37} -Konzentration im natürlichen HCl beträgt 24,5 %, also beinahe 25 %. In diesem Fall gibt der berechnete Ausschlag für eine Füllung der Analysenzelle mit 0 %igem HCl^{37} die Empfindlichkeit im Bereich zwischen 0 und 24,5 % an und der Ausschlag bei einer Füllung der Analysenzelle mit 50 %igem HCl^{37} gibt die Empfindlichkeit im Bereich zwischen 24,5 und 50 %.

Auf Grund von Vorversuchen wurde für die Länge der Filterküvetten 10 cm und für die Länge der Analysen- und Vergleichsküvette 6 cm gewählt. Damit wird die Bestimmung der optimalen optischen Dichte in den Küvetten auf die Bestimmung der optimalen Fülldrucke reduziert. Für die Detektorküvettenlänge d_D wurde 0,5 cm gewählt (vgl. Abschnitt 4.2).

Die Ergebnisse der Rechnungen zeigen die folgenden Abbildungen ⁺⁾ . Abbildung 8 zeigt die Abhängigkeit des Ausschla-

⁺⁾ Die in den Abbildungen 8, 9 und 10 aufgetragenen Abhängigkeiten wurden unter der Annahme von idealen HCl^{35} -Filterzellen berechnet. Dies sind solche Filter, die die in HCl^{35} absorbierbare Strahlung völlig absorbieren und den in HCl^{37} absorbierbaren Anteil ungeschwächt durchlassen.

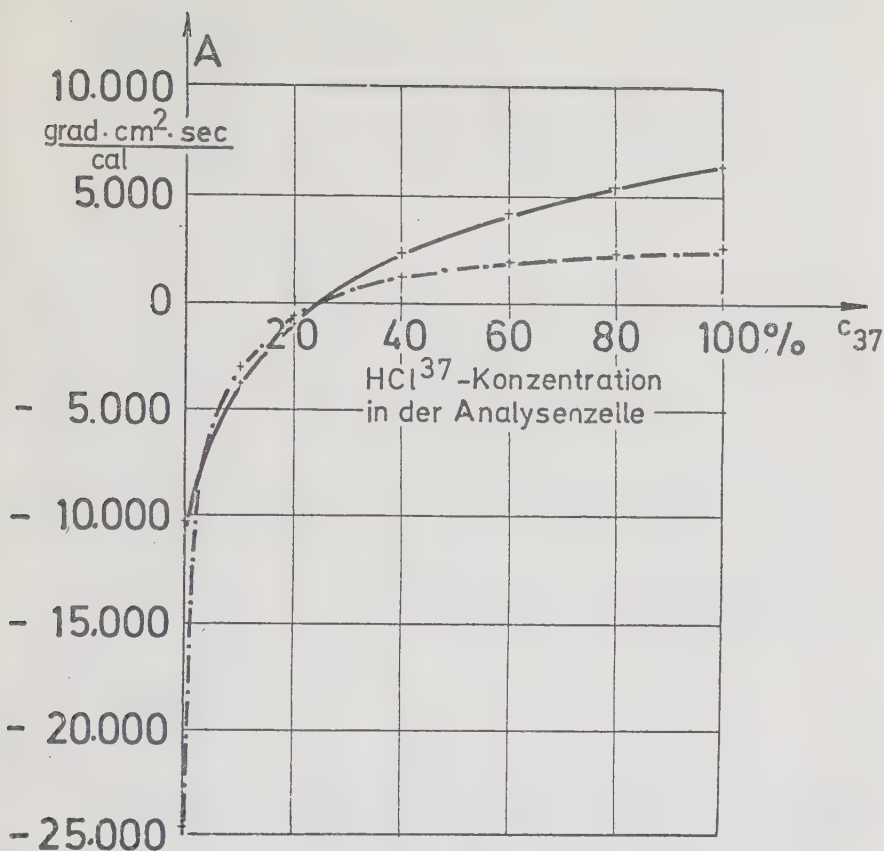


Abbildung 8

Berechnete Abhängigkeit des Ausschlages A von der HCl^{37} -Konzentration in der Analysenzelle bei zwei verschiedenen Drucken. In der Vergleichszelle befindet sich natürliches HCl unter dem gleichen Druck, der in der Analysenzelle herrscht. Im Detektor ist natürliches HCl unter einem Druck von 0,5 atm. Die Filterzellen sind ideale HCl^{35} -Filterzellen. Länge der Analysen- und Vergleichszelle $d_{A,V} = 6 \text{ cm}$.

— Druck in Analysen- und Vergleichszelle

= 0,1 atm

- - - - - Druck in Analysen- und Vergleichszelle

= 0,5 atm

ges von der HCl^{37} -Konzentration in der Analysenzelle bei zwei verschiedenen Drucken in der Analysenzelle. Man sieht, daß für einen hohen Druck in der Analysenzelle (0,5 atm) eine gute Empfindlichkeit bei niedrigen Konzentrationen erreicht wird, während bei hohen Konzentrationen eine bessere Empfindlichkeit bei einem kleinen Analysenzellendruck (0,1 atm) erzielt wird (vgl. Abb. 5 und Abb. 6).

Der optimale Druck in der Analysenzelle im Bereich zwischen 0 und 50 % wird in Abbildung 9 bestimmt. Dazu ist die Abhängigkeit des Ausschlages vom Druck in der Analysenzelle aufgetragen. In der Vergleichszelle befindet sich natürliches HCl unter dem gleichen Druck, der in der Analysenzelle herrscht. Aus Abb. 9 ergibt sich, daß für alle betrachteten Detektordrucke die Empfindlichkeit im Bereich zwischen 0 und 24,5 % mit steigendem Druck in der Analysenzelle zunimmt. Im Bereich zwischen 24,5 und 50 % dagegen gibt es einen bestimmten Druck, bei dem die Empfindlichkeit maximal wird. Diesen Druck wird man wählen, um die bestmögliche Empfindlichkeit im Bereich zwischen 24,5 und 50 % zu erzielen, auch wenn dafür eine geringere Empfindlichkeit im Bereich zwischen 0 und 24,5 % in Kauf genommen werden muß.

Aus Abb. 10 ergibt sich, daß sowohl im Bereich zwischen 0 und 24,5 % als auch im Bereich zwischen 24,5 und 50 % die Empfindlichkeit mit steigendem Druck im Detektor zunimmt ^{*)}. In Abb. 11 wird der Einfluß des Fülldruckes in den Filterzellen auf die Empfindlichkeit untersucht. Aus Abb. 11 ergibt sich, daß für Analysenzellenkonzentrationen zwischen 2,1 und 24,5 %igem HCl^{37} die Empfindlichkeit mit

^{*)} Daß die Empfindlichkeit mit steigendem Druck im Detektor zunimmt, ergibt sich schon aus Abb. 7 und Beziehung (4.7). Der höchste im natürlichen HCl vorkommende HCl^{37} -Absorptionskoeffizient beträgt unabhängig vom Druck $0,4 \text{ mm}^{-1}$. Steigt der Druck, so werden die Absorptionskoeffizienten größer, aber nicht größer als $0,4 \text{ mm}^{-1}$. Daher wird (vgl. Abb. 7) mit steigendem Druck die Erwärmung in den Detektorküvetten stärker und somit die Empfindlichkeit größer.

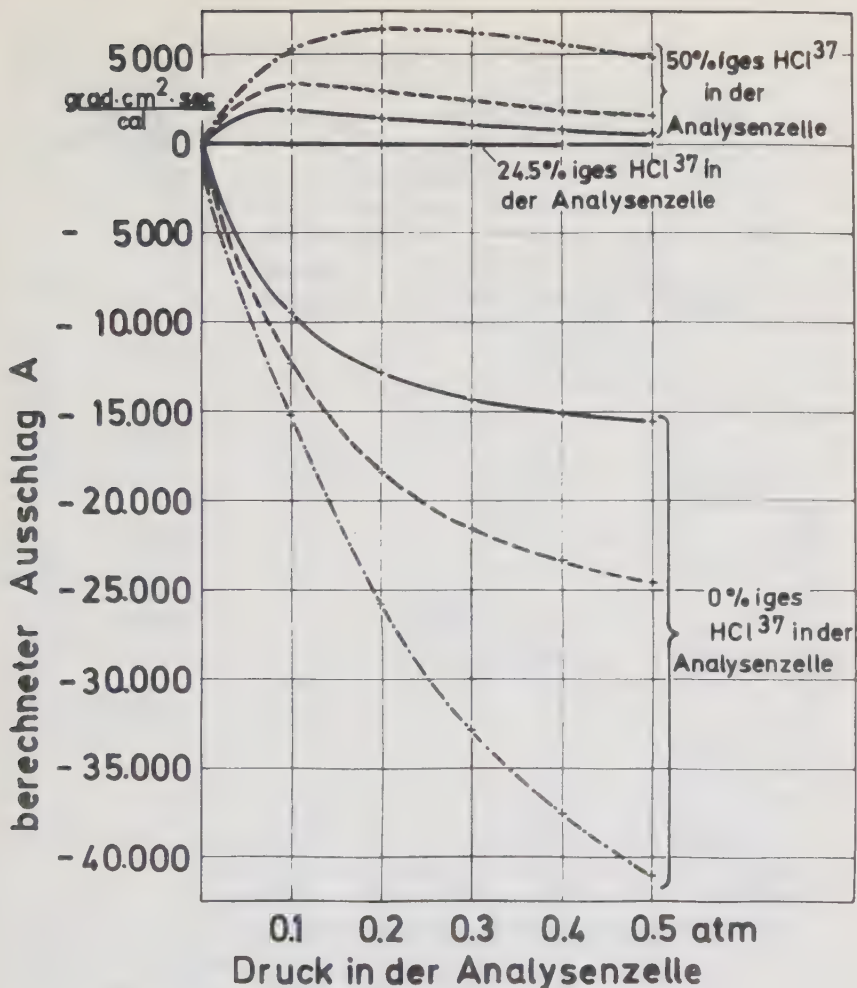


Abbildung 9

Berechnete Abhängigkeit des Ausschlages A vom Druck in der Analysenzelle für eine Füllung der Analysenzelle mit 0, 24,5 und 50 %igem HCl³⁷. Die Abbildung zeigt diese Abhängigkeit für drei verschiedene Drücke im Detektor. Im Detektor befindet sich nat. HCl. Die Vergleichszelle ist mit nat. HCl unter dem gleichen Druck gefüllt, der in der Analysenzelle herrscht. Die Filterzellen sind ideale HC³⁵-Filterzellen.

- = Druck im Detektor = 0,5 atm
- = Druck im Detektor = 0,3 atm
- . - . - . - . = Druck im Detektor = 1,0 atm

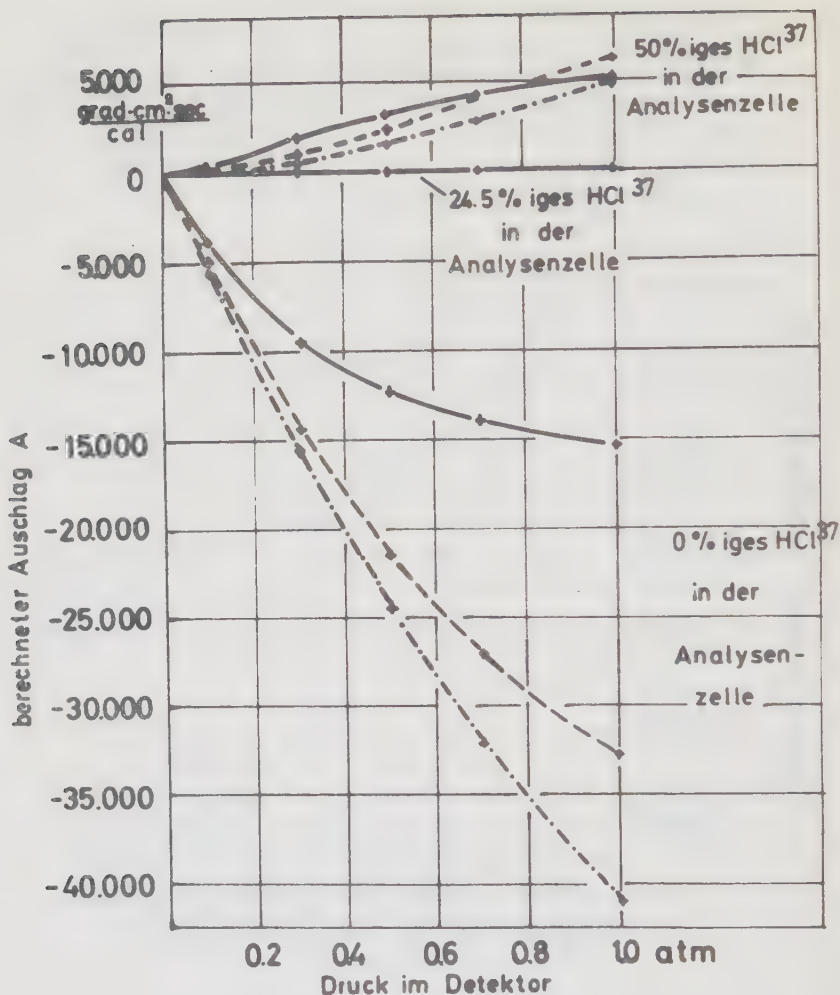


Abbildung 10

Berechnete Abhängigkeit des Ausschlages A vom Druck im Detektor für eine Füllung der Analysenzelle mit 0, 24,5 und 50%igem HCl³⁷ bei verschiedenen Drucken. In der Vergleichszelle befindet sich natürliches HCl unter dem gleichen Druck, der in der Analysenzelle herrscht. Die Filterzellen sind ideale HCl³⁵-Filter. Im Detektor befindet sich natürliches HCl.

———— = Druck in Analysen- und Vergleichszelle = 0,1 atm
 ----- = Druck in Analysen- und Vergleichszelle = 0,3 atm
 -.-.-.-. = Druck in Analysen- und Vergleichszelle = 0,5 atm

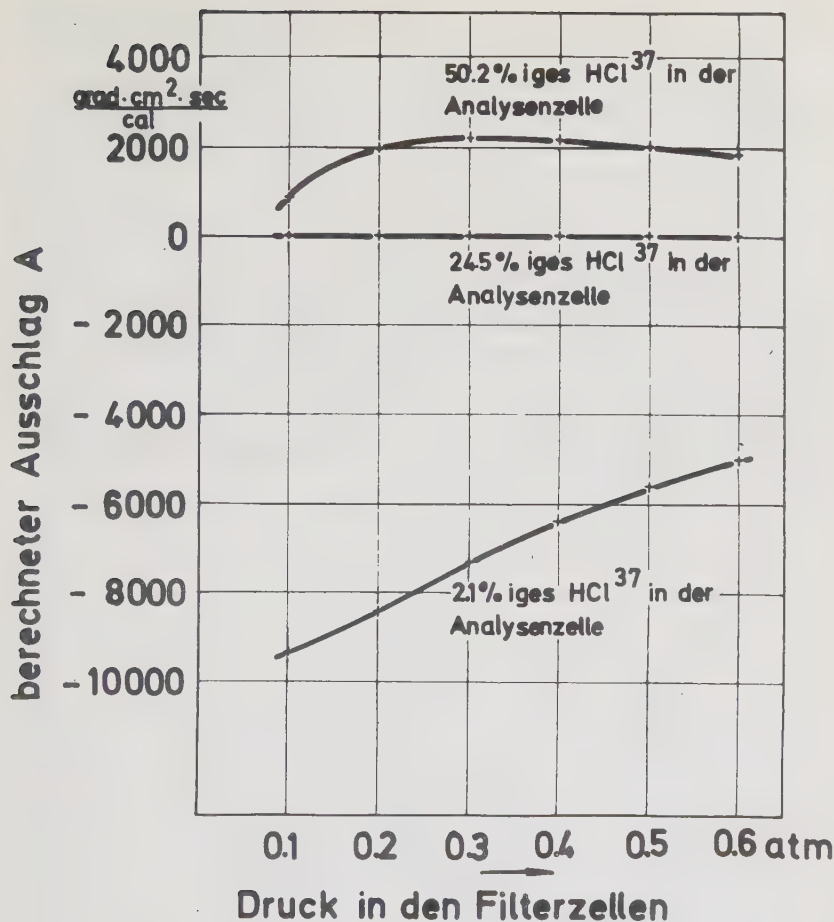


Abbildung 11

Berechnete Abhängigkeit des Ausschlages A vom Druck in der Filterzellen für eine Füllung der Analysenzelle mit 2,1, 24,5 und 50,2 %igem HCl^{37} . In den Filterzellen befindet sich 98,62%iges HCl^{35} . In der Analysen- und Vergleichszelle herrscht ein Druck von 0,211 atm. Der Detektor ist mit natürlichem HCl unter einem Druck von 0,487 atm gefüllt.

steigendem Filterzellendruck abnimmt. Für eine Füllung der Analysenzelle mit HCl^{37} zwischen 24,5 und 50,2 % dagegen durchläuft die Empfindlichkeit in Abhängigkeit vom Filterzellendruck ein Maximum. Diesen Druck wird man wählen, um die optimale Empfindlichkeit zu erreichen. Die Abhängigkeit der Empfindlichkeit vom Druck in den Filterzellen ist damit zu erklären, daß bei einer nicht mit Reinisotop, sondern nur mit hochangereichertem Isotop gefüllten Filterzelle nicht nur die unerwünschte Strahlungskomponente sondern auch, wenn auch in geringem Umfang, die erwünschte Komponente absorbiert wird. Der Fülldruck in den Filterzellen ist also so zu wählen, daß die Verkleinerung der Effekts einerseits durch Absorption der erwünschten Strahlung und andererseits durch nicht vollständige Absorption der unerwünschten Strahlung möglichst gering wird.

5. Aufbau der Apparatur

Den grundsätzlichen Aufbau der Apparatur zeigt Abbildung 12. Im folgenden sollen die einzelnen Bestandteile besprochen werden.

5.1 Der Detektor

Bei der Konstruktion des Detektors ist folgendes zu beachten: Die Kapazität des Membrankondensators soll möglichst groß sein, da die Größe des Effektes umgekehrt proportional zum Quadrat des Abstandes zwischen Membran und Elektrode ist. Dies bedeutet, daß das Material aus dem der Detektor besteht, mechanisch gut bearbeitet sein muß, damit der Abstand zwischen Elektrode und Membran möglichst klein gemacht werden kann. Das Material muß außerdem gegen HCl beständig sein. Das Totvolumen, das ist das Volumen, in dem das Füllgas des Detektors nicht unmittelbar durch Einstrahlung erwärmt wird, muß möglichst klein gehalten werden. Das Gerät besteht aus V2A-Stahl mit Teflonfolien zur elektrischen Isolierung. Als Membran wird eine mit Gold bedampfte Hostaphanfolie verwendet. Die Detektorküvetten bestehen aus Glas und sind an der Innen- und Rückseite vergoldet. Der Küvettendurchmesser beträgt 20 mm und die Küvettentiefe 5 mm (vgl. Abschnitt 4.2). Die Eintrittsfenster für die Ultrarotstrahlung bestehen aus 1,25 mm starken Infrasil der Firma Heraeus und sind mit Araldit aufgeklebt. Infrasil besitzt bei einer Stärke von 1,25 mm bei $3,5 \mu\text{m}$, dem Zentrum der Grundbande des Rotationsschwingungsspektrums von HCl eine Durchlässigkeit von 70 %. Um die Verbindung zwischen Detektorküvetten und dem eigentlichen Kondensatormikrophon herzustellen, sind die Elektroden mehrfach durchbohrt. Die Vakuumdichtung erfolgt mittels Teflonringen. Der Membrankondensator besitzt eine Kapazität von 210 pF. Dies entspricht einem Abstand zwischen Folie und Elektrode von $20 \mu\text{m}$ bei einem Membrandurchmesser von 25 mm. Das Meßvolumen verhält sich zum Totvolumen $\approx 3 : 1$. Eine nicht maßstabsgetreue Skizze der Konstruktion zeigt Abbildung 13.

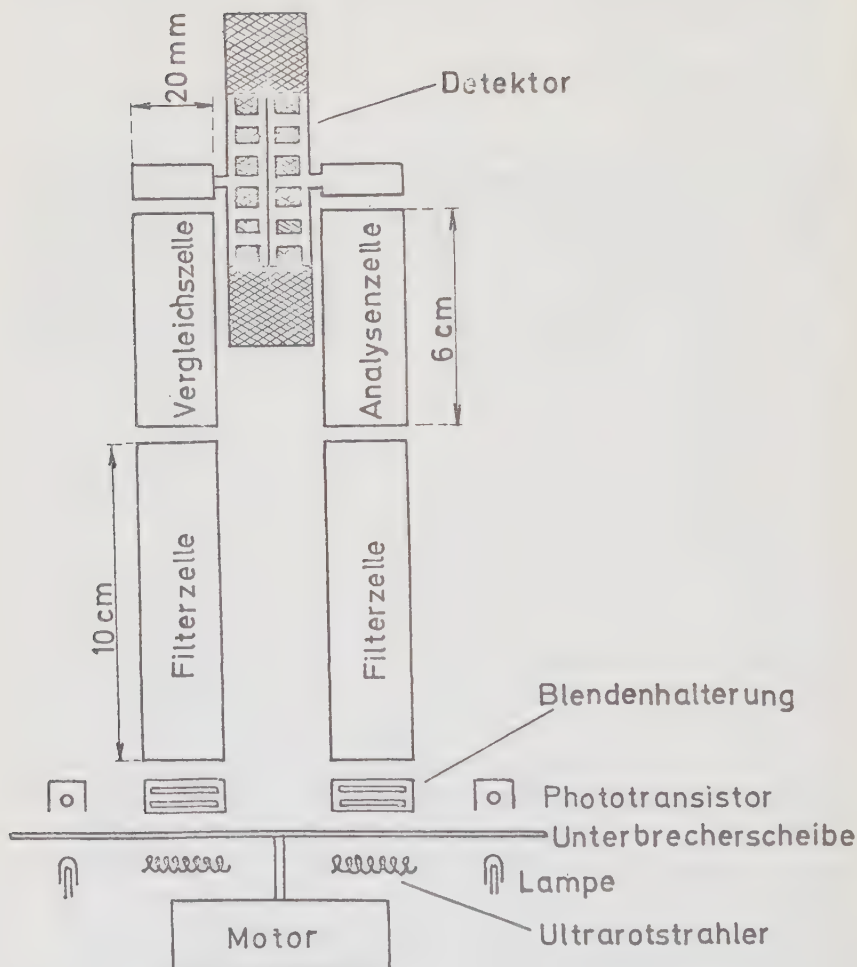


Abbildung 12
Aufbau der Apparatur

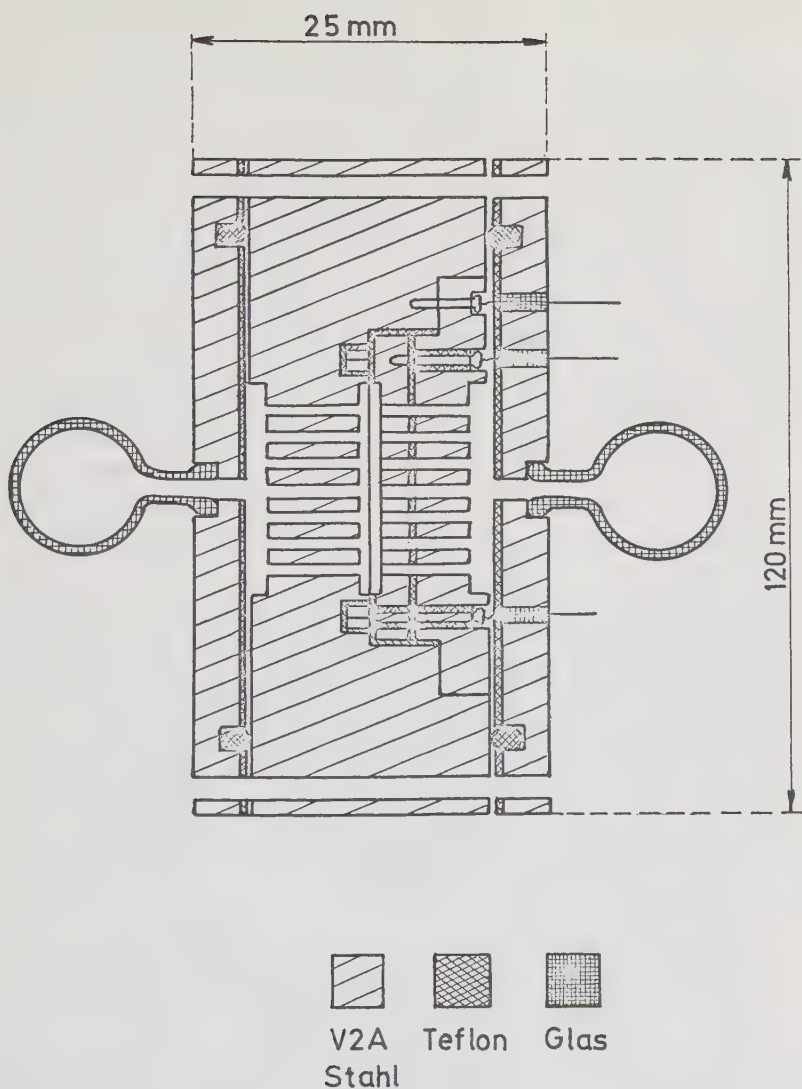


Abbildung 13

Nicht maßstabsgetreue Skizze des Detektors

Abstand zwischen Membran und Elektrode 20 µm

Obwohl die benutzten Materialien vor ihrer Verwendung zum Bau des Detektors auf ihre Widerstandsfähigkeit gegen HCl untersucht wurden, zeigt der Detektor wegen seines großen Verhältnisses der Oberfläche zum Volumen eine starke Adsorption von HCl. Füllt man den Detektor mit HCl, so fällt der Druck zunächst relativ stark ab, um dann nach einiger Zeit auf einem konstanten Wert zu bleiben. Daß es sich bei diesem Verhalten des Detektors im wesentlichen um eine Adsorption und nicht um eine chemische Reaktion handelt, folgt an sich schon aus dem Verlauf der Sättigungskurve. Für einen Adsorptionsvorgang spricht aber auch noch folgender experimenteller Befund: Füllt man den bei einem hohen Druck gesättigten Detektor mit HCl bei einem niedrigeren Druck, so steigt der Druck langsam an. Wegen dieses Adsorptionsverhaltens wird darauf verzichtet, den Detektor mit angereichertem HCl zu füllen. Der Detektor wird mit natürlichem HCl gefüllt. Um über lange Zeiten für eine gute Druckkonstanz im Detektor zu sorgen, ist an den Detektor ein Puffervolumen von ca. 2,5 Litern HCl angeschlossen. Dieses Volumen ist ständig mit dem Detektor in Verbindung und wird nur während der eigentlichen Messung abgetrennt. Grundsätzlich besteht auch die Möglichkeit, das Puffervolumen ständig, also auch während der Messung mit dem Detektor in Verbindung zu halten. Dazu muß das Puffervolumen durch dünne Kapillaren mit den Detektorküvetten verbunden werden. Diese Kapillaren müssen so dünn sein, daß sie einen hohen Strömungswiderstand für schnelle Druckschwankungen besitzen und folglich den Meßeffect mit seinen Druckschwankungen von $12,5 \text{ sec}^{-1}$ nicht verkleinern, aber andererseits eine langsame Druckabnahme durch Gasadsorption im Detektor ausgleichen können. Auf die Durchführung dieser Möglichkeit wurde verzichtet, da sich zeigte, daß auch bei Verwendung von Kapillaren mit einem Innendurchmesser von 0,8 mm und einer Länge von ca. 20 cm der an sich schon kleine Meßeffect noch weiter verkleinert wird.

5.2 Filter- und Analysenzellen

Als Filter- und Analysenküvetten werden Glasrohre von 20 mm Innendurchmesser verwendet. Die Glasrohre sind an der Innenseite mit Gold verspiegelt. An beiden Enden der Rohre sind mit Araldit ultrarotdurchlässige Quarzfenster aus Infrasil aufgekittet. Für die Längen der Filterküvetten d_F und der Analysen- und Vergleichsküvette d_A wurden auf Grund von Versuchen folgende Werte gewählt: $d_F = 10$ cm und $d_A = 6$ cm. Die Filter- und Analysenküvetten können an einer Abfüllanlage mit dem gewünschten Druck gefüllt werden. Eine Küvettenhalterung mit Führungen und Anschlägen sorgt dafür, daß die Lage der Küvetten beim Entfernen und Wiedereinbringen in den Strahlengang nicht verändert wird.

5.3 Abfüllapparatur

Detektor, Analysen- und Filterküvetten können an einer Abfüllapparatur (siehe Abbildung 14) mit Chlorwasserstoffgas bei dem gewünschten Druck gefüllt werden. Stehen nur kleine Gasmengen zur Analyse zur Verfügung, so können diese mittels eines Ausfrierstutzens quantitativ in die Abfüllapparatur gebracht werden. Das Volumen der Abfüllapparatur wurde durch Verwendung enger Glasleitungen möglichst klein gehalten. Die Einstellung des gewünschten Druckes erfolgt mit einem Hg - Druckregler. Nach Beendigung der Messung wird das Chlorwasserstoffgas in die Vorratsflasche zurückgefroren.

5.4 Strahlungsquellen, Abgleich, Unterbrecherscheibe.

Die Ultrarot-Strahler bestehen aus Cr - Ni - Band (0,8 mm breit und 0,1 mm stark), das auf einer Glimmerplatte möglichst eng aufgewickelt ist. Diese Glimmerplatte ist in ein Messinggehäuse eingebaut, das an der Vorderseite ein Infrasilfenster besitzt, durch das die Strahlung austreten kann. Zwei solche Strahlungsquellen, für jeden Strahlengang eine, werden verwendet und elektrisch hintereinander geschaltet. Die Heizung erfolgt mit zwei hintereinander geschalteten stabilisierten Gleichstromgeräten (Gossen Konstanter, Modell 3b). Die Leistungsaufnahme beider Ultrarotstrahler

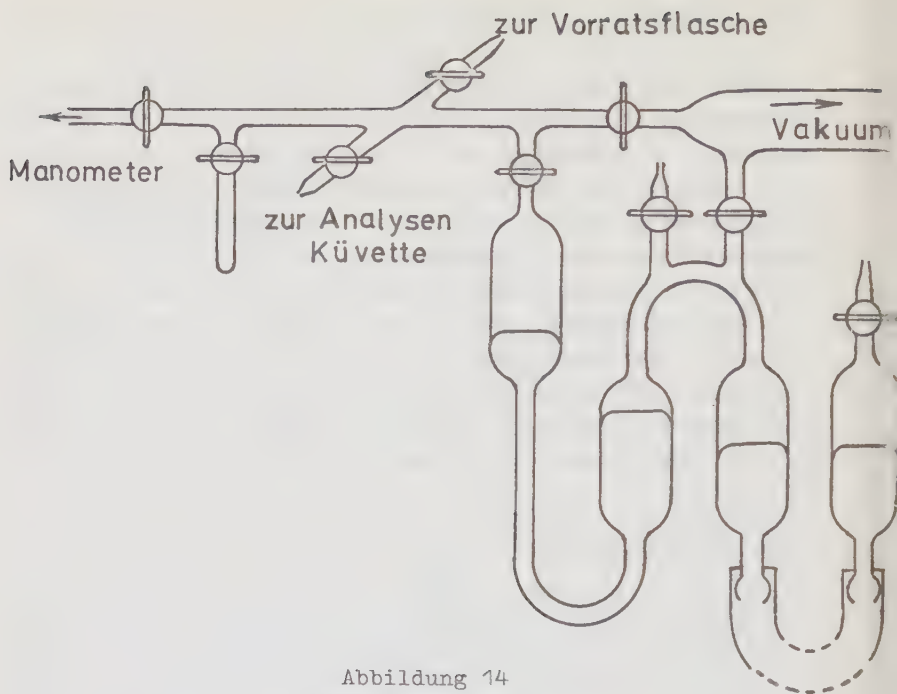


Abbildung 14
Abfüllapparat

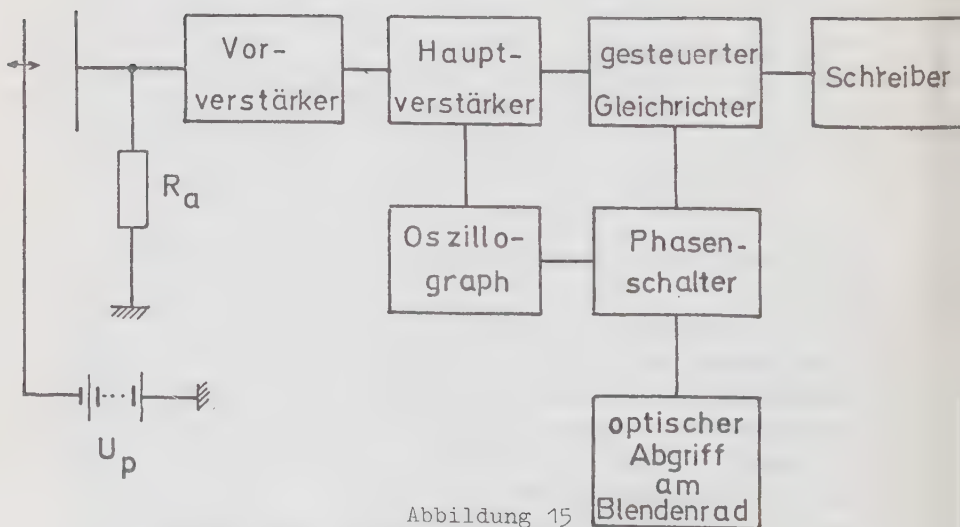


Abbildung 15

Blockschaltbild des Verstärkers mit gesteuertem
Gleichrichter

zusammen beträgt ≈ 120 Watt bei einem Heizstrom von 3,0 A.

Beide Strahlungsquellen können mit Kammbliquen auf gleiche Intensität abgeglichen werden. Die Verwendung von Irisblenden hat sich nicht bewährt. Bei verschieden großer Öffnung der Irisblenden in beiden Strahlengängen wird der eine Strahlengang früher geöffnet als der andere. Dies führt zu Instabilitäten. Die verwendeten Kammbliquen dagegen blenden aus der ganzen strahlenden Fläche einen Teil der Intensität durch streifenförmige Abdeckung aus. Eine feinstufige Änderung der durchgelassenen Intensität erfolgt durch Hintereinanderschalten mehrerer solcher Blenden mit verschieden breiten abdeckenden Streifen.

Ein Elektromotor ($6,25 \text{ sec}^{-1}$) treibt die Unterbrecherscheibe, die beide Strahlengänge phasengleich mit einer Frequenz von $12,5 \text{ sec}^{-1}$ öffnet und schließt.

5.5 Verstärker

Die am Kondensatormikrophon auftretenden Kapazitätsschwankungen werden zunächst in Spannungsschwankungen umgesetzt. Dazu liegt zwischen Membran und Elektrode eine Polarisationsspannung U_p von 115 Volt. In dem Stromkreis liegt ferner ein Arbeitswiderstand von 50 M Ω . Im Rythmus der Kapazitätsschwankungen des Membrankondensators fließt Strom auf die Kondensatorplatten und wieder ab. Dabei werden am Arbeitswiderstand Spannungsschwankungen erzeugt. Diese Spannungsschwankungen werden verstärkt, gleichgerichtet und einem Meßinstrument zugeführt. Der Verstärker (siehe Abbildung 15 und 16) besteht aus einer Elektrometerstufe (Vorverstärker) und einem volltransistorisierten Hauptverstärker. Der Vorverstärker ist direkt am Detektor angebracht. Die Verbindung zum Hauptverstärker erfolgt durch ein abgeschirmtes Kabel. Der Verstärkungsfaktor V des Gesamtverstärkers ist in Stufen von $V = 400$ bis $V = 100\,000$ umschaltbar.

Am Ende des Verstärkers befindet sich ein von zwei Phototransistoren gesteuerter Gleichrichter. Die Phototransistoren nehmen die Frequenz der Unterbrecherscheibe ab und be-

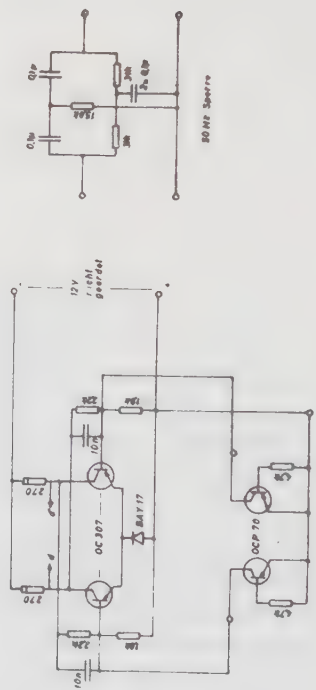
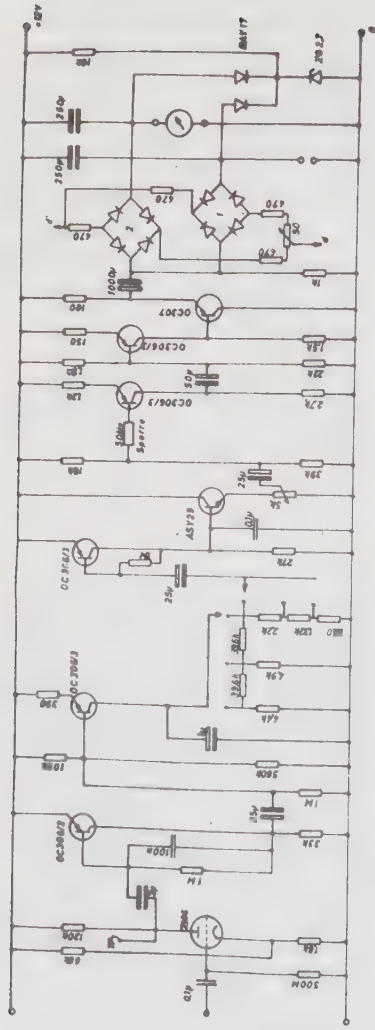


Abbildung 16
Schaltplan des Verstärkers

wirken, daß der Gleichrichter phasen- und frequenzgleich mit dem durch die Unterbrecherscheibe bewirkten Effekt geöffnet und geschlossen wird. Mit diesem gesteuerten Gleichrichter können Störungen durch Erschütterungen und Rauschen weitgehend herabgesetzt werden. Denn nach der Gleichrichtung tritt das erwünschte Signal nur als Halbwelle auf, während alle Störkomponenten, die eine andere Frequenz als die von der Unterbrecherscheibe abgenommene besitzen, als Wechselstrom auftreten, der in dem an den Verstärker angeschlossenen Gleichstrominstrument nicht registriert wird. Als Anzeigeeinstrument wird ein Schreiber verwendet. Die Phasengleichheit der vom Phasenschalter abgegebenen Rechteckimpulse mit dem Signal wird mit einem am Verstärker und Phasenschalter angeschlossenen Zweistrahl-oszillographen kontrolliert.

6. Messungen

6.1 Meßvorgang

Es empfiehlt sich, damit der Isotopenanalysator stabil läuft, ungefähr 3 Stunden vor Beginn der eigentlichen Messungen den Verstärker, die Ultrarotstrahler und die Unterbrecherscheibe einzuschalten. Die Filterzellen werden mit 98,62 %igem HCl^{35} gefüllt. In die Analysenzelle und in die Vergleichszelle wird natürliches HCl gebracht. Kurz vor Beginn der Messung wird das Puffervolumen vom Detektor getrennt.

Jede Messung einer zu analysierenden Probe wird durch zwei Messungen des Nullpunktes (d. h. die Analysenzelle wird mit natürlichem HCl gefüllt) eingeschlossen. Der Nullpunkt und der der zu analysierenden Probe entsprechende Ausschlag wird je eine Minute mitgeschrieben.

Um einen Memory-Effekt, bzw. eine Verunreinigung der zu analysierenden Probe zu vermeiden, empfiehlt es sich, zwischen den verschiedenen Füllungen die Analysenzelle gründlich zu spülen und auszupumpen. Es hat sich bewährt, dabei folgendermaßen vorzugehen. Nachdem die HCl -Füllung der Analysenzelle in die entsprechende Vorratsflasche zurückgebracht ist, wird die Analysenzelle 5 Minuten lang ausgepumpt ($p < 10^{-3}$ Torr). Anschließend wird die Analysenzelle mit Luft von ca. $1/2$ atm. gefüllt. Diese Füllung wird 2 Minuten lang in der Küvette gelassen. Danach wird 3 Minuten lang ausgepumpt. Dieses Füllen mit Luft und nachfolgendes Auspumpen wird noch zweimal wiederholt. Nach insgesamt dreimaliger Füllung mit Luft und viermaligem Auspumpen kann in die Analysenzelle eine neue Chlorwasserstoffprobe gebracht werden, ohne daß die Gefahr einer Verunreinigung der Probe besteht.

Zwischen den Messungen wird gelegentlich die Empfindlichkeit des Isotopenanalysators überprüft. Dazu wird die Analysenzelle evakuiert und bei einem geringeren Verstärkungsfaktor der Ausschlag des Schreibers registriert.

6.2 Experimentelles Aufsuchen des optimalen Druckes in Filter- und Analysenzelle.

Aus den in Abschnitt 4.4 durchgeführten Berechnungen über die günstigsten Drucke in den verschiedenen Küvetten ergibt sich, daß die Empfindlichkeit mit steigendem Druck im Detektor zunimmt (vgl. Abb. 10). Nach diesen Berechnungen ist daher ein möglichst hoher Druck im Detektor anzustreben. Experimentell verwirklicht ist eine Füllung des Detektors mit ca. $1/2$ atm HCl. Ein höherer Druck im Detektor erfordert wegen der erwähnten Adsorption lange Wartezeiten (Größenordnung Tage), bis der Fülldruck konstant bleibt.

Ferner wurde gezeigt, daß es (vgl. Abb. 11 und Abb. 9) für die Drucke in Filter- und Analysenzellen optimale Werte gibt, die gewählt werden müssen, wenn die bestmögliche Empfindlichkeit im Bereich zwischen 24,5 und 50 % erreicht werden soll. Im folgenden werden diese Werte experimentell bestimmt. In Abschnitt 6.2.1 wird bei konstantem Filterzellendruck der Druck in der Analysenzelle variiert und in Abschnitt 6.2.2 bei konstantem Analysenzellendruck der Druck in den Filterzellen geändert.

Aus Vorversuchen mit geringerer Empfindlichkeit (in den Filterzellen befand sich nur 85 %iges HCl³⁵) ergaben sich folgende optimale Werte: Druck in den Filterzellen $p_F = 200$ Torr, Druck in Analysen- und Vergleichszelle $p_A = 240$ Torr. Mit der wesentlich höheren endgültigen Empfindlichkeit wurden diese Werte nochmals überprüft.

6.2.1 Experimentelle Festlegung des optimalen Druckes p_A in der Analysenzelle

Die Filterzellen wurden mit 200 Torr 98,62 %igem HCl³⁵ gefüllt und der Druck in der Analysenzelle bei einer Füllung mit 2,1, 24,5 und 50,2 %igem HCl³⁷ variiert (in der Vergleichszelle befindet sich natürliches HCl unter dem gleichen Druck, der in der Analysenzelle herrscht). Der Detektor ist mit natürlichem HCl unter

einem Druck von 370 Torr gefüllt. Das Ergebnis dieser Messungen zeigt Abb. 17. Daraus ergibt sich, daß für Analysenzellenkonzentrationen zwischen 24,5 und 50,2 % die beste Empfindlichkeit bei $p_A = 160$ Torr erreicht wird. Im Bereich zwischen 2,1 und 24,5 %igem HCl^{37} nimmt die Empfindlichkeit mit steigendem Druck in der Analysenzelle zu.

6.2.2 Experimentelle Festlegung des optimalen Druckes p_F in den Filterzellen

Um den günstigsten Druck in den Filterzellen festzustellen, wird bei einem Druck von 160 Torr in Analysen- und Vergleichszelle der Druck in den Filterzellen variiert. Dabei befindet sich wieder in der Analysenzelle 2,1, 24,5 bzw. 50,2 %iges HCl^{37} . Die Vergleichszelle ist mit natürlichem HCl (24,5 %iges HCl^{37}) gefüllt. Im Detektor befindet sich natürliches HCl unter einem Druck von 370 Torr. Das Ergebnis der Messungen zeigt Abb. 18. Auch hier ergibt sich, wie erwartet, daß für Analysenzellenkonzentrationen zwischen 24,5 und 50,2 %igem HCl^{37} die Empfindlichkeit in Abhängigkeit vom Druck in den Filterzellen ein Maximum durchläuft und daß für Analysenzellenkonzentrationen zwischen 2,1 und 24,5 %igem HCl^{37} die Empfindlichkeit mit steigendem Filterzellendruck abnimmt.

Um also eine optimale Empfindlichkeit für Isotopenanalysen im Bereich bis zu 50 % zu erzielen, wird man den Druck in Analysen- und Filterzelle so einstellen, daß im Bereich zwischen 24,5 und 50,2 %igem HCl^{37} die größtmögliche Empfindlichkeit erreicht wird, auch wenn dafür eine geringere Empfindlichkeit bei niedrigen HCl^{37} -Konzentrationen in Kauf genommen werden muß.

Folgende Werte sind daher zu wählen:

Druck in der Filterzelle $p_F = 200$ Torr,

Druck in der Analysenzelle $p_A = 160$ Torr.

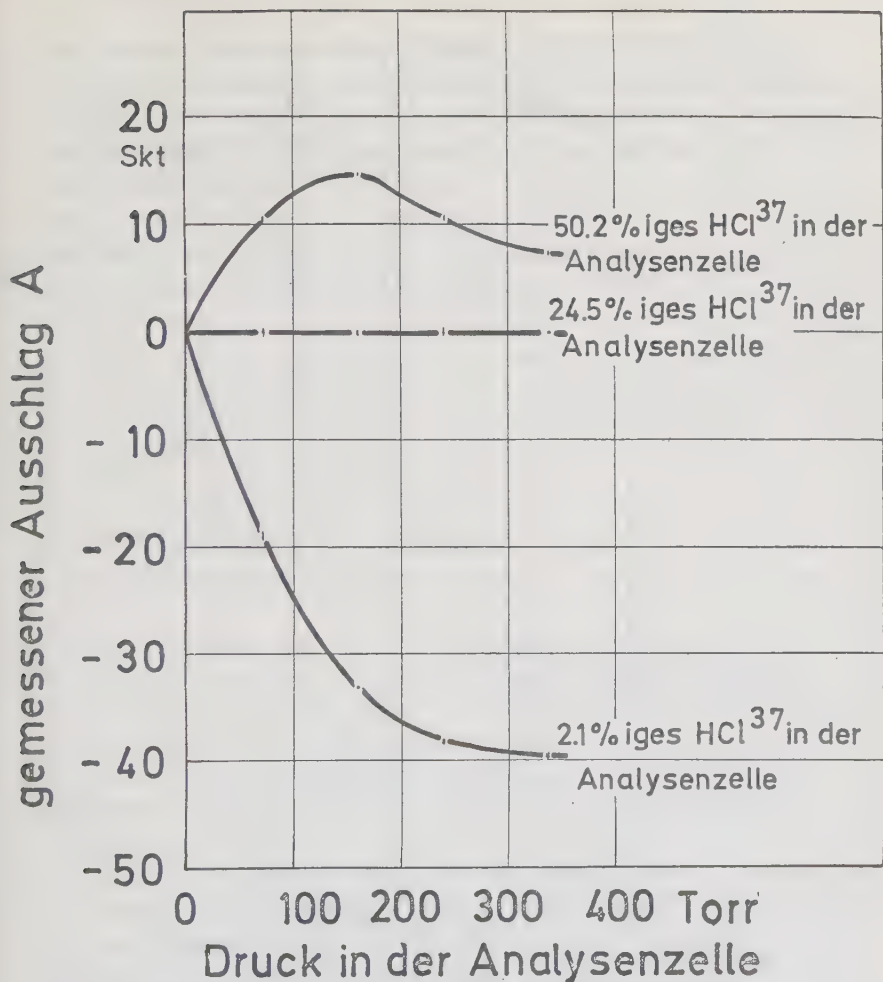


Abbildung 17

Gemessene Abhängigkeit des Ausschlages A vom Druck in der Analysenzelle für eine Füllung der Analysenzelle mit 2,1 24,5 und 50,2%igem HCl^{37} . In der Vergleichszelle befindet sich nat. HCl unter dem gleichen Druck, der in der Analysenzelle herrscht. Die Filterzellen sind mit 200 Torr 98,62%igem HCl^{35} gefüllt. Im Detektor befinden sich 370 Torr nat. HCl

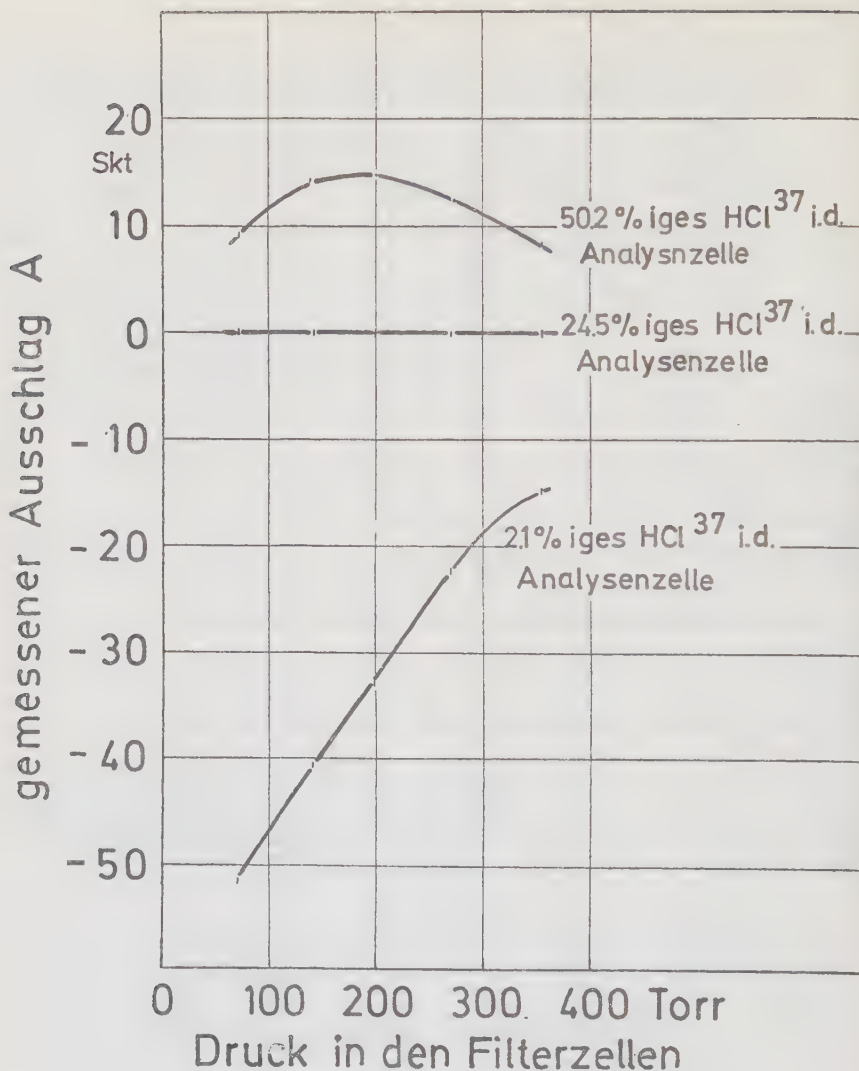


Abbildung 18

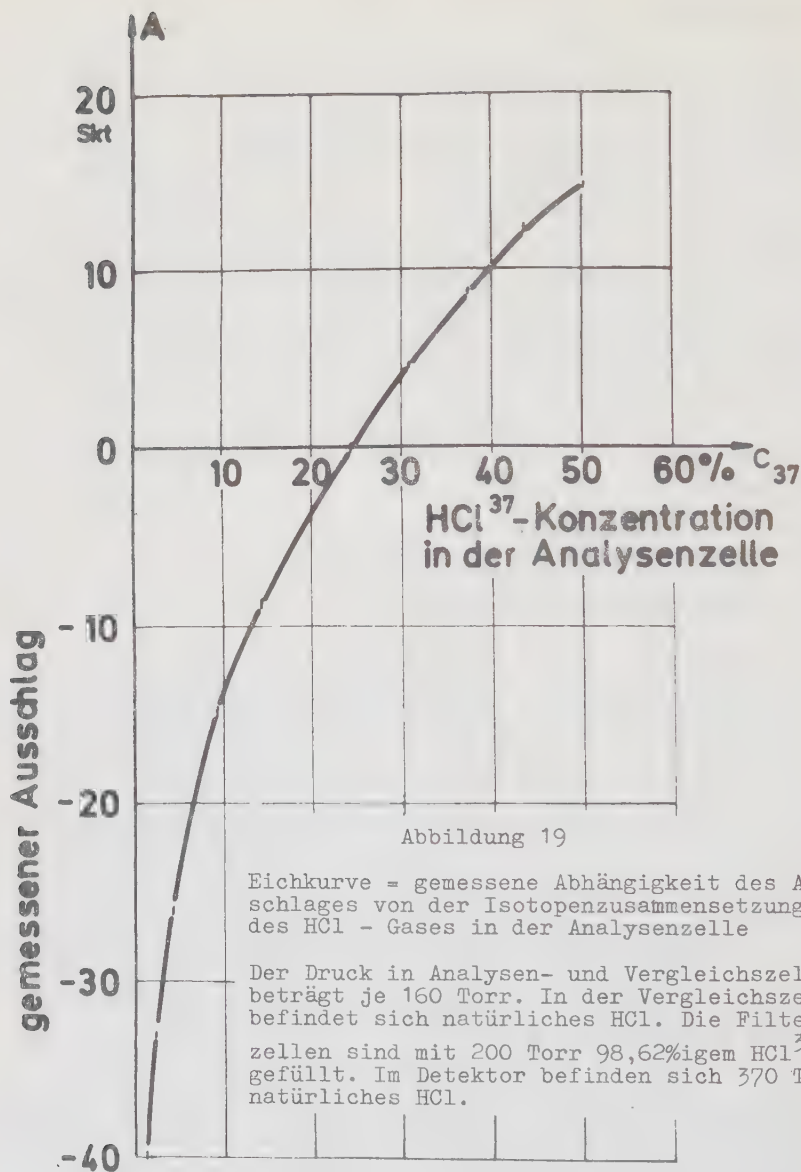
Gemessene Abhängigkeit des Ausschlages A vom Druck in den Filterzellen für eine Füllung der Analysenzelle mit 2,1, 24,5 und 50,2 %igem HCl^{37} . In den Filterzellen befindet sich 98,62%iges HCl^{35} bei variablem Druck. Der Druck in der Analysen- und Vergleichszelle beträgt je 160 Torr. In der Vergleichszelle befindet sich nat. HCl . Der Detektor ist mit nat. HCl von 370 Torr gefüllt.

6.3 Eichkurve

Mit den im vorangegangenen Abschnitt ermittelten optimalen Werten für p_F und p_A wurde bei einer Füllung des Detektors mit 370 Torr natürlichen HCl die Abhängigkeit des Ausschlages von der HCl^{37} -Konzentration in der Analysenzelle gemessen. In der Vergleichszelle befindet sich natürliches HCl. Abb. 19 zeigt die gemessene Eichkurve für HCl^{37} -Konzentrationen zwischen 1,38 und 50,20 %. Aus Abb. 19 ergibt sich, daß der entwickelte Isotopenanalysator im günstigsten Bereich, nämlich zwischen 1,38 und 2,10% eine Bestimmung von HCl^{37} -Konzentrationen mit einem Fehler von $\pm 0,02$ % in der Konzentration gestattet. Im ungünstigsten Bereich zwischen 43,77 und 50,20 % beträgt die Meßgenauigkeit noch $\pm 0,6$ %.

6.4 Vergleich zwischen experimentellen und rechnerischen Ergebnissen

Die in Abschnitt 4.3 durchgeführten Berechnungen wurden unter den dort erwähnten Vereinfachungen durchgeführt. Sie wurden angestellt, um zu zeigen, daß es optimale Drucke gibt, die gewählt werden müssen, um die bestmögliche Empfindlichkeit zu erzielen. Hier soll gezeigt werden, daß trotz der gemachten Vernachlässigungen die Rechnungen die experimentell gefundenen Abhängigkeiten qualitativ richtig wiedergeben. Dazu sind in Abb. 20 und Abb. 21 die rechnerisch und experimentell bestimmten Abhängigkeiten des Ausschlages A vom Druck in der Analysenzelle bzw. vom Druck in den Filterzellen aufgetragen. Es ergibt sich eine qualitativ richtige, jedoch keine exakte Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment. Besonders stark ist die Abweichung zwischen berechneten und experimentellen Kurven in Abb. 21, wo die Abhängigkeit des Ausschlages vom Druck in den Filterzellen aufgetragen ist. Es fällt auf, daß die experimentellen Kurven sowohl bei einer Füllung der Analysenzelle mit 2,1 %igem als auch mit 50,2 %igem HCl^{37} bei höheren Filterzellendrucken stärker abfallen als



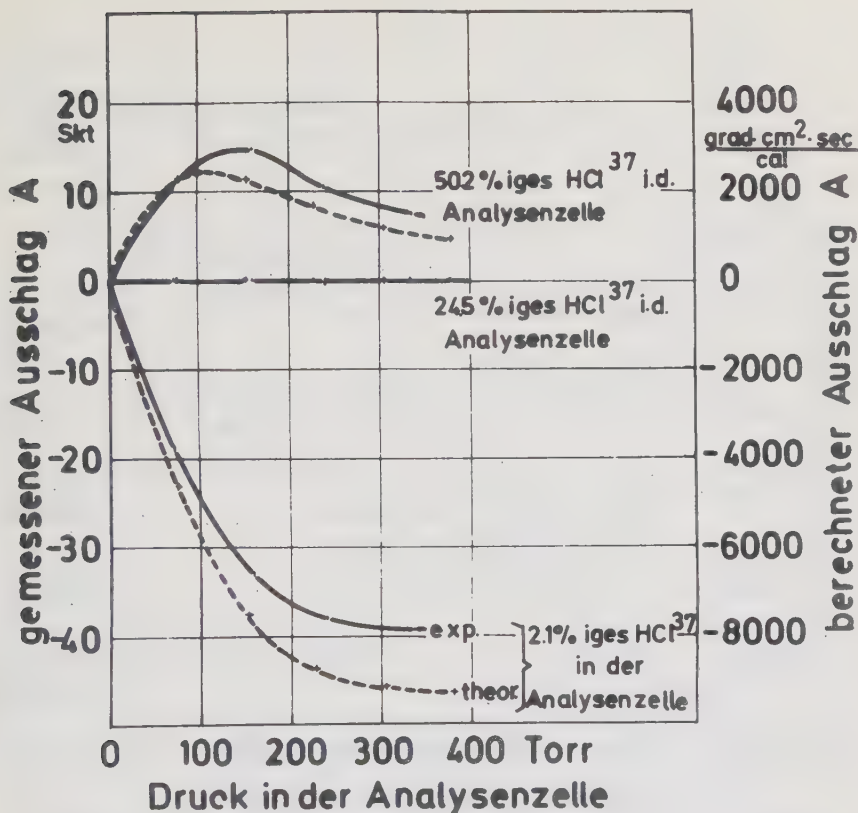


Abbildung 20

Vergleich zwischen experimentellen und rechnerischen Ergebnissen

Aufgetragen ist die berechnete und die experimentell bestimmte Abhängigkeit des Ausschlages A vom Druck in der Analysenzelle für eine Füllung der Analysenzelle mit 2,1, 24,5 und 50,2%igem HCl³⁷. In der Vergleichszelle befindet sich nat. HCl unter dem gleichen Druck, der in der Analysenzelle herrscht. Die Filterzellen sind mit 200 Torr 98,62%igem HCl³⁵ gefüllt. Im Detektor befindet sich nat. HCl unter einem Druck von 370 Torr.

- - - - - = berechnete Abhängigkeit
 _____ = gemessene Abhängigkeit

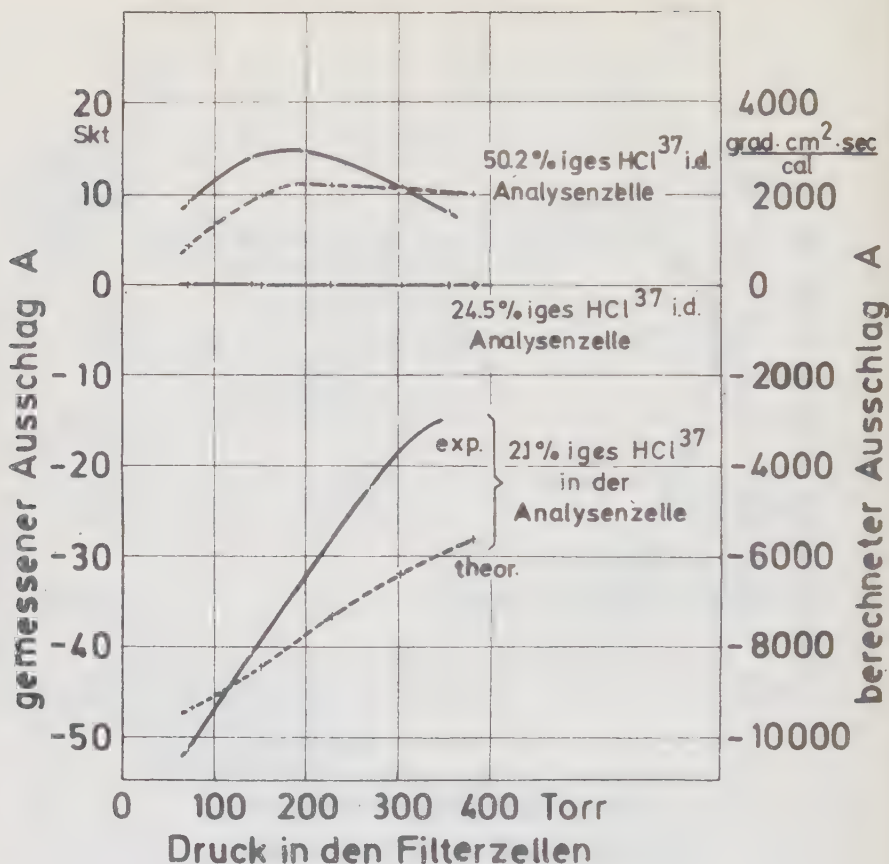


Abbildung 21

Vergleich zwischen experimentellen und rechnerischen Ergebnissen

Aufgetragen ist die berechnete und die experimentell bestimmte Abhängigkeit des Ausschlages A vom Druck in den Filterzellen für eine Füllung der Analysenzelle mit 2,1, 24,5 und 50,2 %igem HCl³⁷.

In den Filterzellen befindet sich 98,62%iges HCl³⁵ bei variablem Druck. Der Druck in Analysen- und Vergleichszelle beträgt 160 Torr. Die Vergleichszelle ist mit natürlichem HCl gefüllt. Im Detektor befindet sich nat. HCl unter einem Druck von 370 Torr.

--- = berechnete Abhängigkeit
 — = gemessene Abhängigkeit

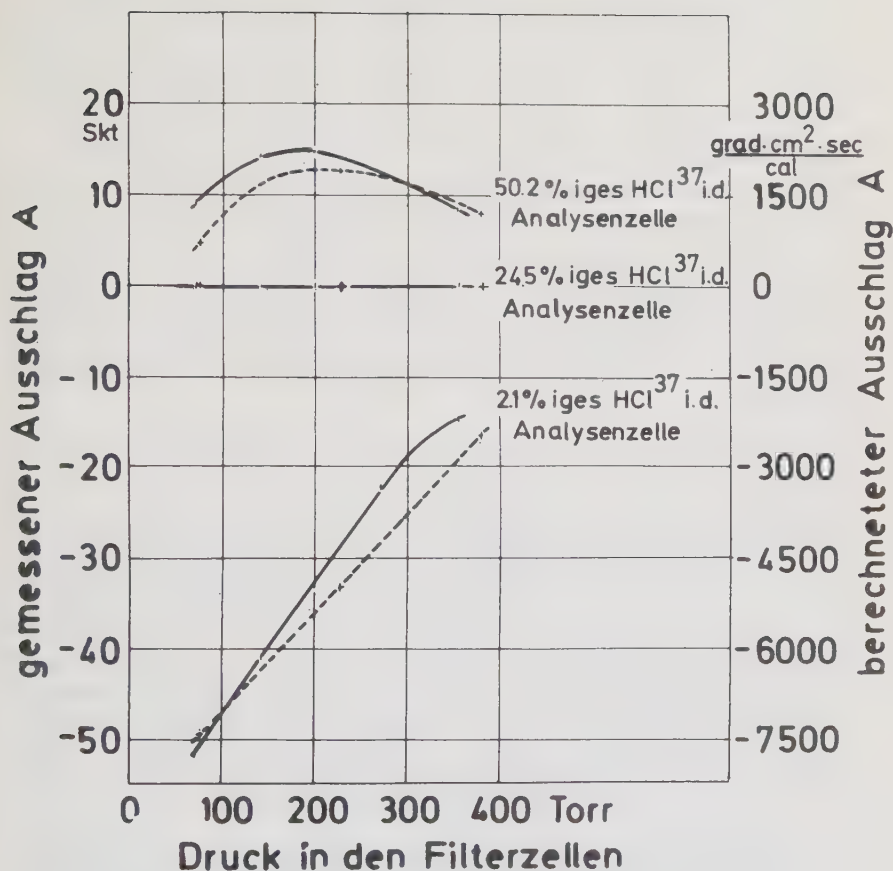


Abbildung 22

Vergleich zwischen experimentellen und rechnerischen Ergebnissen

Die aufgetragene experimentelle Abhängigkeit ist die gleiche wie in Abbildung 21 aufgetragene. Bei den rechnerischen Ergebnissen wurde der Einfluß der Überlappung durch eine Abschätzung mit dem R(4) - Linienpaar berücksichtigt. Dabei wurden für die Linienstärken um 20% größere Werte angenommen als von Benedict et al. angegeben.

--- = berechnete Abhängigkeit
 — = gemessene Abhängigkeit

die berechneten. Dies ist wahrscheinlich auf die in der Rechnung nicht berücksichtigte Überlappung der beiden Linien eines Paares zurückzuführen, die sich dann (vgl. Abschnitt 4.3) erheblich bemerkbar macht, wenn die Konzentration des einen Isotops sehr klein und die Konzentration des anderen Isotops sehr groß ist. Dies ist aber in den Filterzellen der Fall, wo sich 1,38 %iges HCl^{37} neben 98,62 %igem HCl^{35} befindet. Es wurde eine Abschätzung des Einflusses der Überlappung mit dem R(4) - Linienpaar durchgeführt. Dieses Linienpaar besitzt eine etwa um $1/3$ größere Linienstärke als der mittleren Stärke der erfaßten 17 Linienpaare entspricht. Ferner wurde für die Abschätzung angenommen, daß die Lorentzform noch bis zu einem Abstand von $3,5 \text{ cm}^{-1}$ vom Linienzentrum gültig ist. Diese Abschätzung ergibt eine bessere Übereinstimmung mit der experimentell erhaltenen Abhängigkeit.

Die von Benedict et al angegebenen Werte für die Linienstärken sind nach neueren Messungen von H. Babrov et al ¹⁴⁾, die allerdings nur an einigen Linien der Grundbande durchgeführt wurden, bis um 18 % zu klein. Daß die von Benedict et al angegebenen Werte für die Linienstärken allgemein zu klein sind, wird auch durch Messungen an der ersten Oberbande, die allerdings kaum zum Effekt beiträgt, da sie nur ca. 2 % der Bandenstärke der Grundbande besitzt, bestätigt. Auch hier sind die von Benedict et al in einer anderen Arbeit ¹⁵⁾ angegebenen Werte nach Messungen von J. H. Jaffe et al ¹⁶⁾ und C. Alami-chel et al ¹⁷⁾ bis um 35 % zu klein.

Verwendet man für die obige Abschätzung eine um 20 % größere Linienstärke als von Benedict et al angegeben, so ergibt sich (siehe Abb. 22) eine einigermaßen befriedigende Übereinstimmung mit der experimentellen Abhängigkeit.

Herrn Professor Dr. R. Fleischmann danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, die er durch sein stets Interesse und viele Diskussionen sehr gefördert hat.

Herrn Dr. Trebst bin ich für die Unterstützung bei der Entwicklung des Verstärkers zu Dank verpflichtet.

Dem Mathematischen Institut und dem Rechenzentrum der Universität, sowie der Firma Siemens AG. danke ich für die zur Verfügung gestellte Rechenzeit. Die Programme für die verschiedenen durchgeführten Berechnungen wurden von den Herren cand. math. et phys. H. Mendel und B. Strobel angefertigt. Für diese Hilfe bin ich beiden Herren zu Dank verpflichtet.

LITERATUR - VERZEICHNIS

- 1) R. Fleischmann, Z. Physik 137, 516, (1954)
- 2) K. F. Luft, Z. techn. Phys. 24, 97 (1943)
- 3) DRP. 730 468 (9. 3. 38; Lehrer, Luft, Bad. Anilin und Sodafabrik AG., Ludwigshafen)
DRP. 877 965 (26.10.39; Lehrer, Luft, Bad. Anilin und Sodafabrik AG., Ludwigshafen)
DRP. 877 065 (11.4.42; Lehrer, Luft, Bad. Anilin und Sodafabrik AG., Ludwigshafen)
- 4) DBP. 802 104 (12.11.48; Siebert, Bad. Anilin und Sodafabrik AG., Ludwigshafen)
DBP. 801 543 (24.12.48; Siebert, Bad. Anilin und Sodafabrik AG., Ludwigshafen)
DBP. 828 316 (19.2.49; Siebert, Bad. Anilin und Sodafabrik AG., Ludwigshafen)
- 5) J. C. Kluyver and J. M. W. Milatz, Physica 19, 401 (1953)
- 6) J. C. Kluyver and E. W. M. Blokhuis, Physica 20, 427 (1954)
- 7) G. Herzberg, Molekular Spektra and Molekular Structure, van Nostrand, New York, (1965)
- 8) C. F. Meyer u. A. A. Levin, Phys. Rev. 34, 44 (1929)
- 9) I. M. Mills, H. W. Thompson and R. L. Williams, Proc. Roy. Soc. Ser. A 218, 29, 1953
- 10) E. K. Plyler and E. D. Tidwell, Zts. f. Elektrochemie 64, 717 (1960)
- 11) W. S. Benedict, R. Herman, G. E. Moore and S. Silverman, Can. J. Phys. 34, 830, (1956)
- 12) W. S. Benedict, R. Herman, G. E. Moore and S. Silverman Can. J. Phys. 34, 850 (1956)
- 13) J. C. Kluyver, Proefschrift Rijksuniversiteit te Utrecht (1952)

- 14) H. Babrov, G. Ameer and W. Benesch,
J. Chem. Phys. 33, 145 (1960)
- 15) W. S. Benedict, R. Herman, G. E. Moore and S. Silverman
J. Chem. Phys. 26, 1671 (1957)
- 16) J. H. Jaffe, S. Kimel and M. A. Hirshfeld,
Can. J. Phys. 40, 113 (1962)
- 17) C. Alamichel et F. Legay, Journal de Physique 27, 233
(1966)

L e b e n s l a u f

Name: Günther G r o ß m a n n

geb. am: 3. Mai 1936

in Liegnitz / Schlesien

Eltern: Regierungsdirektor Dr. Günther Großmann
und Ehefrau Elisabeth, geb. de Crignis

Familienstand: ledig

Schulen: 1942 - 1946 Volksschule in Neuburg/Donau
1946 - 1954 Humanistisches Gymnasium in
Neuburg/Donau

Studium: 1954 - 1962 Studium der Physik an der
Univ. Erlangen - Nürnberg,
an der Techn. Hochschule in
Karlsruhe und an der
Technischen Hochschule Stuttgart

Prüfungen: 24. 7. 1957 Vordiplom-Prüfung in Physik
an der Universität Erlangen
26. 7. 1962 Diplom-Hauptprüfung in Physik
an der Universität Erlangen

Stellungen: vom 1. 8. 1962 Wissenschaftliche Hilfskraft
bis 1. 12. 1963 am Physikalischen Institut
der Univ. Erlangen - Nürnberg
ab 1. 12. 1963 Verwalter einer wiss. Assistenten-
stelle am Physikalischen Institut
der Univ. Erlangen - Nürnberg

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
